

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1904. Heft 31.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annonenexpedition von August Scherl G. m. b. H.,
Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Düsseldorf**, Schadowstr. 59. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 68. **Hamburg**, Neuer Wall 60. **Hannover**, Georgstr. 89. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 88 (bei Ernst Keils Nachf. G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184. I. **München**, Kauferstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M. für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

- G. Lunge und K. Reinhardt: Beiträge zur katalytischen Darstellung des Schwefeltrioxyds 1041.
Emil Abel: Fortschritte der technischen Elektrochemie im Jahre 1903 (Schluß) 1051.
Fritz Krull: Die Verwendung von Aluminiumdraht für elektrische Leitungen 1058.
Oscar Guttmann: Das älteste Dokument zur Geschichte des Schießpulvers 1060.
M. Wendriner: Der R. Jellersche Apparat zur Bestimmung geringer Mengen von Kohlensäure und Grubengas in den ausziehenden Grubenwetterströmen 1062.
H. Bucherer: Das Verhalten schwefliger saurer Salze gegen Holz und Gerbstoffe 1068.
E. Bergmann und A. Junk: Zur Prüfung der Stabilität von Nitrozellulose (Schluß) 1074.
Rudolf Schenck: Über den Hochofenprozeß 1077.
Dr. Möslinger: Die Chemie im Dienste der Weinbehandlung und Weinheurteilung 1086.
Fritz v. Konek u. Arthur Zöhl: Quantitative Bestimmung von organischem Stickstoff mit Natriumperoxyd 1093.
A. Kufferath u. W. Merckens: Neue Strahlen in Harzen? 1095.
Engelbert Kettler: Ein verbesselter Geißlerscher Kohlensäurebestimmungsapparat 1097.

Referate:

- Pharmazeutische Chemie 1098; — Agrikultur-Chemie 1101; — Chemie der Nahrungs- und Genussmittel 1103; — Elektrochemie 1105; — Physiologische Chemie; — Apparate und Maschinen; — Metallurgie und Hüttenfach 1106; — Brennstoffe, feste und gasförmige 1111; — Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie 1112; — Fette, fette Öle und Seifen; — Kautschuk, Guttapercha, Zelluloid 1114; — Firnisse, Lacke, Harze; — Ätherische Öle und Riechstoffe 1116; — Teerdestillation; organische Halbfabrikate und Präparate 1118; — Farbenchemie 1120; — Faser- und Spinnstoffe 1121; — Bleicherei, Färberei und Zeugdruck 1123; — Gerbstoffe, Leder 1124.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

- Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau: Von der Weltausstellung in St. Louis 1124; — Chicago; — Wien; — Der Besuch der preußischen technischen Hochschulen 1126; — Handels-Notizen 1127; — Personal-Notizen 1128; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 1129; — Patentlisten 1132.

Verein deutscher Chemiker:

- Bezirksverein Neu-York: Captain Henry Chappell Aspinwall † 1133; — Bezirksverein Sachsen-Anhalt: Dir. Graefner: Die Einrichtung für die Propaganda der Kalidung 1134.

Beiträge zur katalytischen Darstellung des Schwefeltrioxyds.

Von G. LUNGE und K. REINHARDT¹⁾.

Die Arbeit, über welche im folgenden berichtet werden soll, ist eine Fortsetzung derjenigen, welche der eine von uns mit Pollitt (diese Z. 1902, 1105) veröffentlicht hat. Es sollten dadurch weitere Materialien zur Kenntnis der Umwandlung von $\text{SO}_2 + \text{O}$ in SO_3 gewonnen werden. In dieser Beziehung war (und ist) ja noch genügend Raum zur Herbeischaffung von Tatsachen vorhanden, während eine vollständige theoretische Verarbeitung derselben noch nicht überall tunlich ist, und hier überhaupt gar nicht versucht werden soll.

Die Arbeit von Lunge u. Pollitt hatte die Umwandlung von SO_2 und O in SO_3 durch katalytische Wirkung des Eisenoxyds behandelt. Sie hatte gezeigt, daß die physikalische Form des Eisenoxyds von großer Wichtigkeit ist, daß das bei der Verwendung von Platin als Katalysator so gefährliche Arsen in diesem Falle nicht

nur nicht schädlich, sondern sogar vorteilhaft wirkt, daß dagegen Feuchtigkeit schon in geringen Mengen ein Kontaktgift für das Eisenoxyd ist.

Diese Ergebnisse waren zum Teil nachzuprüfen, zum Teil weiter auszudehnen. Namentlich mußte aber ein inzwischen zur Verfügung des Chemikers gestellter Apparat, der elektrische Widerstandsofen, eingeführt werden, der den hier überall im Vordergrunde stehenden Faktor der Temperatur in ganz anders sicherer Weise zu beherrschen gestattete, als das bei den verhältnismäßig rohen Temperaturstellungen durch Gasöfen, wie es die von Lunge u. Pollitt verwendeten waren, möglich gewesen war.

Abgesehen hiervon, wurde im großen und ganzen die frühere Versuchsanordnung beibehalten, nämlich Durchleiten eines während des Versuchs selbst entstehenden Gemisches von Schwefeldioxyd und atmosphärischer Luft durch eine auf bestimmter Temperatur erhaltene Schicht der Kontaktsubstanz in bestimmter Menge, Länge und Zusammensetzung mit darauffolgender Untersuchung des resultierenden Gasgemenges durch Absorption in Jodlösung, wodurch man das Verhältnis

¹⁾ Vortrag, gehalten von G. Lunge auf der Hauptversammlung zu Mannheim.

des noch unverändert vorhandenen zu dem in SO_3 umgewandelten Schwefeldioxyd ermittelten konnte. Wir sind bei dieser Methode stehen geblieben, obwohl sie gegenüber der Methode, mit einem geringen Gasvolumen von genau bestimmter Zusammensetzung zu arbeiten und aus dessen Volumenänderung nach der Katalyse auf den Grad der eingetretenen Umwandlung zu schließen, gewisse Nachteile hat, in erster Linie denjenigen, daß die anfängliche Zusammensetzung des Gasgemisches nicht mit aller Sicherheit feststeht und darin gewisse Schwankungen vorkommen, daß ferner praktische Schwierigkeiten in der Behandlung der Austrittsprodukte auch die Feststellung des Umwandlungsgrades mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet lassen, und daß im Verlaufe der vielstündigen Erhitzung die Kontaktsubstanz selbst sich möglicherweise in ihrer Beschaffenheit ändern kann. Aber diesen Nachteilen konnte man nicht nur durch Häufung und Dauer der Versuche großenteils von vornherein begegnen, sondern es steht ihnen doch der große Vorteil gegenüber, daß man unter Verhältnissen arbeitet, die sich den Bedingungen der Praxis ungleich mehr als die Arbeit mit kleinen ruhenden Gasmengen nähern. Auch im Großen wird ausnahmslos mit Gasströmen gearbeitet, die mit bestimmter Geschwindigkeit durch die Kontaktmasse hindurchgehen, und es kommt in ganz bedeutendem Maße nicht nur auf das schließliche Gleichgewicht, sondern auch auf die Geschwindigkeit der Umsetzung, nämlich auf die für eine bestimmte Menge Kontaktsubstanz in der Praxis zu erreichende Arbeitsleistung an. Ebenso ist es gerade ein Vorteil unserer Versuchsanordnung, daß die langandauernde Erhitzung der Kontaktsubstanz schon vor Beginn des Versuchs einen Beharrungszustand derselben hervorruft, der der in Großen jahraus jahrein fortgehenden Arbeit doch einigermaßen entspricht.

Im einzelnen war die Anordnung folgende. Um ein Gemisch von Schwefeldioxyd (meist ungefähr vier Volumenprozente) und trockener Luft zu erhalten, wurde die Luft durch ein großes Gasometer in eine genaue Experimentiergasuhr geleitet, durch konz. Schwefelsäure getrocknet und in einem Drei-schenkelrohre mit dem Schwefeldioxyd zusammengebracht. Letzterer wurde einer käuflichen Bombe mit flüssigem Dioxyd entnommen und der Strom, außer durch das Bombenventil, durch einen starken Schraubenquetschhahn geregelt; er passierte ebenfalls durch konz. Schwefelsäure. Die Einlaßröhren der in die beiden Gasströme eingeschalteten Trockenflaschen waren gleich

weit und es konnte damit durch Zählung der hindurchgehenden Blasen das Verhältnis von Schwefeldioxyd und Luft im voraus anrähernd festgestellt und reguliert werden. Die genaue mittlere Zusammensetzung des Gases wurde nach jedem Versuche durch Berechnung aus der Gesamt- SO_2 (s. u.) und dem an der Gasuhr abgelesenen Luftvolumen festgestellt. Nachdem die beiden Gase zusammengeleitet waren, wurden sie zu besserer Mischung in eine mit Glasperlen gefüllte Flasche und von dieser schließlich in die mit Kontaktsubstanz beschickte Jenaer Verbrennungsglasröhre geleitet. Die aus dieser entweichenden Gase gelangten dann in die Absorptionsgefäß, bestehend aus einer Waschflasche, einem Zehnkugelrohr und einer zweiten Waschflasche. In ersterer befanden sich 50 ccm $1\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, im Zehnkugelrohr 25 ccm derselben Lösung, und in der letzten Waschflasche Wasser, welches eventuell mechanisch mitgerissenes Jod aufnehmen sollte. Die Erfahrung zeigte, daß diese Einrichtung eine vollständige Absorption herbeiführte.

Alles SO_2 und SO_3 wird in der Jodlösung als H_2SO_4 zurückgehalten; das SO_2 verbraucht dabei Jod zur Oxydation, das SO_3 vereinigt sich direkt mit H_2O . Durch Zurücktitrieren des überschüssigen Jods mit $1\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfat konnte das im Kontaktrohr noch nicht umgewandelte SO_2 bestimmt werden, und durch Fällen mit Chlorbaryum die Gesamtschwefelsäure. Mittels dieser Angaben ließ sich das Verhältnis des angewandten zu dem in SO_3 umgewandelten Schwefeldioxyds bestimmen. Um die Bedingungen eines kontinuierlichen Betriebes zu erhalten, wurde der Apparat vor und nach einem Versuche stets längere Zeit „leer“ gehen gelassen.

Zur Erhitzung der Kontaktsubstanz diente der allgemein bekannte horizontale elektrische Widerstandsofen von W. C. Heraeus in Hanau, der uns ganz vorzügliche Dienste geleistet hat.

In den betreffenden Stromkreis wurden ein größerer Gleitwiderstand ($2,8 \Omega$) zur ungefähr, und ein kleinerer ($\frac{2}{10} \Omega$) zur genauen Regulierung geschaltet. Auf diese Weise ließ sich der Leitung (Wechselstrom von 40 Amp. und 50 Volt) jede beliebige Stromstärke entnehmen, die auf einem in den Stromkreis geschalteten Ampèremeter abgelesen werden konnte.

Natürlich muß bei jedem Ofen für sich ausprobiert werden, welche Temperatur einer bestimmten Stromstärke entspricht. Das geschah mittels desselben, speziell für Röhrenversuche von Heraeus für unser

Laboratorium hergestellten Le Chatelier-schen Pyrometers, das schon in vielen früheren Arbeiten bei Gasöfen benutzt worden war und das von der physikalischen Reichsanstalt geeicht war. Es wurde in das Porzellanrohr des Ofens mittels einer schwer schmelzbaren Glasröhre genau wie die Kontaktsubstanz eingeführt.

Zwei Versuchsreihen zeigen z. B. die bei Vergleichung der Stromstärke mit den Anzeigen des Pyrometers erhaltenen Temperaturen:

Ampère	1. Bestimmung	2. Bestimmung
16,5	485°	480°
17	500°	498°
17,5	530°	526°
18	546°	550°
18,5	578°	576°
19	594°	596°
19,5	627°	623°
20	654°	650°
20,5	680°	675°
21	700°	700°
21,5	720°	720°

Wie ersichtlich, kann man auf diese Weise durch Regulierung der Stromstärke mittels der Vorschaltwiderstände die Temperatur bis auf wenige Grade genau regulieren und hat also im elektrischen Ofen ein vorzügliches Mittel, nicht nur hohe, sondern auch konstante Temperaturen zu erzielen. Da der Widerstand des Platins sich durch den Gebrauch etwas vergrößert, ist es notwendig, die Eichung des Ofens während der längeren Dauer der Versuchsreihen öfters zu wiederholen.

Ferner wurde die Temperatur für verschiedene Stellen des Porzellanrohres ermittelt und gefunden, daß sie im Inneren, von der Mitte aus gerechnet, etwa nach jeder Seite auf einer Länge von 10 cm konstant war.

510° 528° 530° 528° 510°
 — — — — —
 5 em 10 em 10 em 5 em

Aus diesem Grunde wurde bei allen Versuchen die Schicht der Kontaktsubstanz nie länger als 20 cm lang gemacht und darauf geachtet, daß sie immer genau in die Mitte des Rohres zu liegen kam.

Da sich die den Ofen isolierende Schicht nur sehr langsam durch und durch erwärmt, so dauert es mehrere Stunden, bis die Temperatur in der Porzellanröhre konstant geworden ist. Durch geeignetes Überhitzen gelingt es, die Anheizungszeit auf 1—1½ Std. herabzusetzen.

A. Versuche mit reinem Eisenoxyd.

Wie von Lunge u. Pollitt wurden hierbei als Quelle von technisch reinem Eisenoxyd Abbrände von Aguas-Teñidas ab benutzt. Dabei hatten Lunge u. Pollitt die (übrigens schon durch die Patente des Vereins Chemischer Fabriken in Mannheim bekannte) sehr schädliche Wirkung einer auch nur geringen Menge von Feuchtigkeit in vielen Versuchen nachgewiesen. Im Widerspruch hiermit fanden E. J. Russell und Norman Smith (J. Chem. Soc. 1900, 340), daß bei völliger Abwesenheit von Feuchtigkeit, bewirkt durch energische Behandlung mit frisch destilliertem Phosphorpentoxyd, die Vereinigung von SO_2 und O durch Kontaktwirkung verschiedener Metalloxyde oder auch des Platins fast oder ganz zum Verschwinden kommt. Allerdings führen sie gerade mit Eisenoxyd nur ganz wenige Versuche an, aus denen man einen bestimmten Schluß in jener Richtung nicht ziehen dürfte.

Wir versuchten diese Lücke auszufüllen, indem wir das wie sonst durch konz. Schwefelsäure in einer Vorlage und einem Koksturm getrocknete Gasmenge noch durch eine schlängenförmig gewundene Glasröhre von 2 cm Durchmesser und 80 cm Länge gehen ließen; sie war beschickt mit frischem Phosphorpentoxyd und unmittelbar vor dem Kontaktrohr eingeschaltet. Die Gase bleiben hier, wie man nach der Stärke des Stromes berechnen kann, 7—10 Min. in Berührung mit dem Pentoxyd. Zur besseren Dichtung der Kautschukverbindungen waren diese mit alkoholischer Schellacklösung bestrichen. Als Kontaktsubstanz dienten linsengroße Stückchen von Aguas-Teñidas-Abbrand, in einer Schicht von 20 cm Länge und 30 g schwer. Wie bei allen diesen Versuchen mußte man das Gasgemisch längere Zeit (20 Std.) durchströmen lassen, ehe sich das für die betreffende Temperatur erreichbare Maximum der Umwandlung einstellte. Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen 1 und 2 war das Phosphorpentoxydrohr noch nicht eingeschaltet; dies geschah erst von Versuch 3 ab, um einen Einfluß der besseren Trocknung wahrnehmen zu können. Die übrigen Daten ergeben sich aus der Tabelle 1.

Das Pentoxyd nächst der Eintrittsöffnung war zergangen, das übrige, also weitaus der größte Teil war pulverförmig geblieben.

Die in obiger Tabelle wiedergegebenen Ergebnisse zeigen keine größeren Verschiedenheiten, als sie sonst bei Versuchsreihen, völlig gleicher Art auftreten.

Tabelle 1.

Temperatur	Mittlerer Gehalt des Gasgemisches an SO_2 in %	Mittlere Geschwindigkeit des Gasstromes in ccm pro 1 Minute	Versuchsdauer in Minuten	Umwandlung des SO_2 in %
1. 555°	2,2	27	150	53,9
2. 555°	3,0	25	120	52,3
3. 555°	2,2	22	135	52,2
4. 555°	3,1	23	150	52,7
5. 555°	2,4	22	150	51,0
6. 555°	4,4	20	120	52,4

Die Phosphorpentoxyd enthaltende Röhre wird unmittelbar vor dem nächsten Versuch eingeschaltet.

7. 555°	4,2	23	120	55,1
---------	-----	----	-----	------

Im Gegensatz zu den von Russell u. Smith, allerdings bei ganz anderen Versuchsbedingungen und Temperaturen u. größtenteils mit anderen Kontaktsubstanzen erhaltenen Resultaten, ließ sich durch die möglichst vollständige Trocknung der Gase keine Herabminderung des Umwandlungsgrades erzielen. Eine solche kann also bei unseren Versuchsbedingungen, bei einer Temperatur von 555° nicht angenommen werden.

Einen gewissen Vorteil hatte im Gegen- teil die bessere Trocknung der Gase durch Phosphorpentoxyd. Bei allen Versuchen sammelt sich am kalten Austrittsende des Kontaktrohres ein wenig Flüssigkeit an, bestehend für gewöhnlich aus Schwefeltrioxyd und Schwefelsäuremonohydrat, H_2SO_4 , die natürlich durch Erwärmung in das erste Absorptionsgefäß hinübergetrieben werden mußte. Der hohe Siedepunkt der Schwefelsäure (326°) macht dies nicht sehr angenehm, aber wenn man die Gase durch P_2O_5 getrocknet hatte, so verdichtete sich hinten kein H_2SO_4 , sondern nur SO_3 (Kp. 46°), das sich leicht hinübertreiben ließ. Aus diesem Grunde wurde denn auch bei vielen der späteren Versuchsreihen die Nachtrocknung der Gase mit Phosphorpentoxyd angewendet.

Die nächste Versuchreihe war im wesentlichen eine Wiederholung der schon von Lunge u. Pollitt, aber mittels eines Gasofens und daher unter viel größerer Unsicherheit mit Bezug auf die Temperatur angestellten Versuche, unter Verwendung von Aguas-Teñidas-Abbränden in derselben Menge und Schichtlänge, wie bei Tab. 1. Wir sehen aus Tab. 2, daß die Umwandlung in SO_3 bei 450° schon ganz merklich ist, stetig

steigt, bei 625° ihr Maximum von 70,5% erreicht und bei weiterem Ansteigen der Temperatur regelmäßig wieder abfällt. Das bei 625° erreichte Maximum der Umwandlung ist wesentlich höher, als das von Lunge u. Pollitt mit Kontaktsubstanz derselben Provenienz bei derselben (aber nicht so sicher bestimmten!) Temperatur erreichte. Ob dies von der genaueren Temperaturregulierung, von zufällig günstigerer physikalischer Beschaffenheit des Eisenoxyds oder von anderen Ursachen herstammt, war nicht zu ermitteln.

Tabelle 2.

Temperatur	Mittlerer Gehalt des Gasgemisches an SO_2 in %	Mittlere Geschwindigkeit des Gasstromes in ccm pro 1 Minute	Versuchsdauer in Minuten	Umwandlung des SO_2 in %
1. 450°	24	3,2	75	6,4
2. 450°	22	3,4	75	10,6
3. 485°	20	4,3	75	18,0
4. 485°	22	2,5	90	20,7
5. 500°	22	2,7	110	31,0
6. 500°	17	3,9	110	27,8
7. 528°	20	3,9	120	42,8
8. 528°	22	3,0	120	39,3
9. 528°	21	3,4	120	44,1
10. 548°	20	3,3	110	54,2
11. 548°	23	3,1	135	54,2
12. 548°	18	3,4	120	56,0
13. 562°	20	4,0	135	59,1
14. 562°	20	3,5	135	60,7
15. 562°	20	2,8	135	59,7
16. 577°	23	3,4	135	67,5
17. 577°	20	4,8	120	65,0
18. 577°	21	4,3	135	64,3
19. 595°	22	4,5	135	65,0
20. 595°	21	3,3	135	64,1
21. 595°	20	4,2	135	63,6
22. 625°	23	3,0	150	70,3
23. 625°	22	3,5	120	71,5
24. 625°	24	3,4	150	69,8
25. 652°	23	4,4	120	64,8
26. 652°	23	4,4	140	63,4
27. 652°	25	4,0	120	64,3
28. 677°	22	5,0	135	58,6
29. 677°	21	3,5	90	59,8
30. 677°	20	4,0	120	56,0
31. 700°	23	3,2	105	49,5
32. 700°	21	3,1	135	48,2
33. 700°	20	3,2	105	47,4

B. Versuche mit arsenhaltigem Eisenoxyd.

Es war durch Lunge u. Pollitt festgestellt worden, daß bei der Verwendung von Eisenoxyd zur Umwandlung des SO_2 in SO_3 ein Gehalt des letzteren an Arsen nicht nur in keiner Weise „vergiftend“ wirkt (wie dies bei Platin so entschieden der Fall ist), und nicht nur unschädlich für den Prozeß ist (wie es schon in einem Patente des Mannheimer Vereins ausgesprochen ist), sondern sogar nützlich wirkt, daß nämlich ein und dasselbe Eisenoxydmaterial, nachdem es in passender Weise mit Arsen imprägniert worden war, ganz

wesentlich an Wirksamkeit zunahm. Lunge u. Pollitt schreiben dies der bekannten Eigenschaft der Arsenite und Arseniate zu, leicht Sauerstoff aufzunehmen bzw. abzugeben. Sie hatten bei ihren Versuchen anfangs große Schwierigkeiten gehabt, die Kontaktsschicht einigermaßen gleichförmig durch Hineinsublimieren mit Arsentrioxyd zu imprägnieren, und obwohl uns ja ihre Erfahrungen zu Gebote standen, so hatten auch wir mit ähnlichen Schwierigkeiten zu kämpfen. Zuerst wurde wie folgt verfahren.

In den vorderen Teil einer Verbrennungsröhre, in deren Mitte sich 34 g Eisenoxyd bei einer Temperatur von 625° befanden, wurden 20 g As_2O_3 gebracht. Die arsenige Säure wurde mittels eines Bunsenbrenners erhitzt, sublimierte im Luftstrom durch die mit Eisenoxyd gefüllte Röhre und schlug sich am anderen, kalten Ende derselben größtenteils nieder. Nun wurde die Röhre gekehrt und die gleiche Operation noch zweimal vorgenommen. Das auf diese Weise behandelte, anfangs rotbraune Eisenoxyd hatte eine dunklere Farbe erhalten, die zum Teil in violett übergegangen war. Die linsengroßen Körnchen schienen kompakter geworden zu sein, teilweise fast gesintert. Die Analyse ergab 4,74—4,64 % As.

Nachdem der Apparat etwa acht Stunden lang leer gegangen war, wurde mit den Versuchen begonnen:

Tabelle 3.

Temperatur	Mittlerer Gehalt des Gasgemisches an SO_2 in %	Mittlere Geschwindigkeit des Gasstromes in cm pro 1 Minute	Versuchsdauer in Minuten	Umwandlung des SO_2 in %
1. 625°	2,0	26	120	21,5
2. 625°	2,4	28	105	26,3
3. 625°	2,4	25	120	29,2
4. 925°	2,7	24	105	31,1
5. 625°	3,3	23	105	32,7
6. 625°	3,2	25	105	38,8
7. 625°	2,0	25	120	47,7
8. 625°	3,4	24	90	48,7
9. 625°	1,7	29	105	50,2
10. 625°	2,4	26	120	55,0
11. 625°	3,9	25	120	55,0
12. 625°	3,0	25	120	55,2
13. 652°	2,4	27	105	56,9
14. 652°	2,2	26	120	58,2
15. 652°	2,6	23	105	58,0
16. 652°	2,7	25	105	55,1
17. 652°	3,0	24	105	55,1
18. 677°	2,6	26	120	49,8
19. 677°	2,4	26	105	49,1
20. 600°	3,1	24	105	40,3

Erst nach 100 Stunden war hier das Optimum der Umwandlung eingetreten, und zwar bei 25° höher als bei reinem Eisenoxyd. Woher konnte diese ungünstig wirkende Verschiebung stammen? Vermutlich doch nur von

einer bei der gewählten Behandlung ungünstig veränderten Oberfläche der Kontaktsubstanzen. Wir versuchten es also mit einer anderen Herstellungsmethode. Durch Erhitzen von 40 g gekörntem Aguas-Teñidas-Abbrand mit 10 g Arsentrioxyd im Einschlußrohr auf 650° (bei welcher Temperatur das Rohr eine halbe Stunde erhalten wurde) erhielten wir ein Präparat von 5,34—5,28 % Arsengehalt. Dieses wurde, um es auf geringeren Arsengehalt zu bringen, zu gleichen Teilen mit reinem Abbrand gemischt, und deren eine Schicht von 30 g = 20 cm Länge verwendet. Resultate:

Tabelle 4.

Temperatur	Mittlerer Gehalt des Gasgemisches an SO_2 in %	Mittlere Geschwindigkeit des Gasstromes in cm ³ pro 1 Minute	Versuchsdauer in Minuten	Umwandlung des SO_2 in %
1. 625°	3,7	25	105	52,4
2. 625°	4,1	23	120	65,9
3. 625°	2,6	23	120	68,5
4. 625°	3,6	24	120	66,0
5. 625°	4,1	22	120	65,1
6. 652°	3,2	23	120	60,9
7. 652°	3,4	24	90	61,8
8. 652°	4,3	22	105	58,2

Das Umwandlungsoptimum dieses Kontaktmaterials stimmt, sowohl nach der prozentualen Größe, als auch nach der Höhe der Temperatur, mit demjenigen des reinen Eisenoxyds überein. Lag dies etwa daran, daß solches beigemischt worden war? Es wurde also neues Kontaktmaterial unter Anwendung von weniger Arsen, ohne nachfolgende Mischung mit Eisenoxyd, durch Erhitzen, von 40 g Abbrand mit 2 g As_2O_3 im Einschlußrohr bei 575° hergestellt. Das Produkt war jetzt etwas poröser als früher und enthielt 1,76—1,87 % As. Von den folgenden Versuchen wurden 1—3 mit, und 4—7 ohne Einschaltung eines Phosphorpentoxydrohres zur Gastrocknung angestellt.

Tabelle 5.

Temperatur	Mittlerer Gehalt des Gasgemisches an SO_2 in %	Mittlere Geschwindigkeit des Gasstromes in cm ³ pro 1 Minute	Versuchsdauer in Minuten	Umwandlung des SO_2 in %
1. 652°	4,0	23	120	59,3
2. 652°	2,6	22	120	59,4
3. 652°	4,7	23	105	56,8
4. 652°	3,6	22	120	59,4
5. 652°	3,9	22	120	57,9
6. 625°	4,5	27	105	62,0
7. 625°	4,9	24	105	60,5

Die Ergebnisse dieser Serie stehen etwa zwischen denjenigen der Versuchsreihen drei und vier, liegen aber jedenfalls unter denjenigen, die mit reinem Eisenoxyd erhalten wurden.

Wir hatten also in den Versuchsreihen Nr. 3 und 5 mit arsenhaltigem Eisenoxyd geringere Umwandlungswerte als mit reinem Eisenoxyd erhalten. In Serie 4 war das Maximum ungefähr dasselbe, wie bei reinem Eisenoxyd. Da die übrigen Versuchsbedingungen (Auswahl des Ausgangsmaterials, Stromgeschwindigkeit, Temperatur) bei den jetzigen Versuchen gegenüber denen von Lunge u. Pollitt so gut angenähert worden waren, als dies bei der im einzelnen abgeänderten (und verbesserten) Apparatur möglich war, so wird der Hauptgrund der Abweichung wohl der sein, daß die Herstellung des arsenhaltigen Eisenoxyds zufällig im einen Falle ein physikalisch günstigeres Produkt als im anderen ergab. Da bei unseren Versuchen schon mit arsenfreiem Eisenoxyd dasselbe Maximum der Umwandlung, wie von Lunge u. Pollitt mit arsenhaltigem erreicht worden war, so war ja von vornherein kaum zu erwarten, daß bei der Beladung unseres von vornherein viel wirksameren Eisenoxyds mit Arsen ein ähnlich großer Vorteil wie früher erreicht werden würde. Um so wichtiger erschien es, nicht länger mit Eisen-Arsenpräparaten von zufälliger Beschaffenheit, sondern mit bestimmten chemischen Verbindungen zu arbeiten, wie dies in den weiteren Versuchsreihen geschah.

C. Versuche mit künstlichem Eisenarseniat und -arsenit.

Da nach der oben ausgesprochenen Theorie die Umwandlung des SO_2 in SO_3 durch Sauerstoffübertragung von Eisenarseniat geschehen könnte, das dabei in Arsenit übergeht, aber durch den gleichzeitig darüber geleiteten Sauerstoff immer regeneriert wird, so lag es nahe, die beiden hier in Frage kommenden Salze, das Arseniat und das Arsenit, in reiner Form darzustellen und als Katalysatoren anzuwenden. Dies geschah wie folgt:

a) **Ferriarseniat**, wurde wie folgt hergestellt. Käufliches Natriumarseniat, Na_2HAsO_4 , wurde durch die berechnete Menge Ätznatron in das tertiäre Salz umgewandelt und dessen kochende Lösung in die heiße Lösung der äquivalenten Menge von Eisenchlorid eingegossen. Der sich ausscheidende Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet und stellte nun ein hellbraunes Pulver vor, aus dem die letzten Reste von Wasser erst bei längerem Erhitzen auf 200° entwichen. Die Analyse desselben ergab: 31,8—31,3 % As, während die Formel $\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_8$ 38,5 % As verlangt. Es war also vermutlich etwas Eisenoxyd

im Überschuß darin²⁾. Verwendet wurden davon wieder 30 g in einer Schicht von 20 cm Länge. Resultate: Tabelle 6.

Temperatur	Mittlerer Gehalt des Gasgemisches an SO_2 in %	Mittlere Geschwindigkeit des Gasstromes in ccm pro 1 Minute	Versuchsdauer in Minuten	Umwandlung des SO_2 in %
1. 595°	3,2	24	105	44,9
2. 595°	3,1	27	90	46,5
3. 625°	3,4	23	135	67,9
4. 625°	3,0	24	120	69,1
5. 625°	2,6	27	120	70,1
6. 652°	4,2	26	120	63,2
7. 652°	4,0	25	135	62,4
8. 652°	3,4	26	135	62,8
9. 652°	3,8	24	135	63,7
10. 677°	3,6	24	105	58,1
11. 677°	4,1	26	105	57,7

Beim ersten Erhitzen entwichen aus der Kontaktsubstanz geringe Mengen von As_2O_3 , die sich am hinteren Ende der Röhre niederschlugen. Nach den Versuchen hatte das Eisenarseniat eine grünliche Farbe angenommen; im Luftstrom geglüht, wurde es wieder braun.

Wie aus Tabelle 6 ersichtlich, liegt das Umwandlungsoptimum des Eisenarsenates wie dasjenige des reinen Eisenoxyds bei 625° und stimmt auch in der Größe mit diesem überein.

b) **Ferriarsenit**. Eine Lösung von Eisenchlorid wurde mit der Lösung einer äquivalenten Menge von Na_2HAsO_3 versetzt; es entstand nur ein geringer Niederschlag. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad schied sich ein dicker Brei aus, der abfiltriert und gut ausgewaschen wurde. Das lufttrockene hellgelbe Pulver verlor die letzten Reste seines Wassergehaltes erst nach längerem Erhitzen auf höhere Temperatur. 200° durften nicht überschritten werden, da sonst schon eine Zersetzung eintrat. Die Analyse ergab 50,92—51,06 % As. Das normale $\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ würde 41,93 % As enthalten; unser Präparat enthielt also weit mehr As_2O_3 . Es war sehr leicht; eine Schicht von 20 cm wog nur 10 g. Die Versuche zeigten: Tabelle 7.

Temperatur	Mittlerer Gehalt des Gasgemisches an SO_2 in %	Mittlere Geschwindigkeit des Gasstromes in ccm pro 1 Minute	Versuchsdauer in Minuten	Umwandlung des SO_2 in %
1. 625°	2,6	24	75	37,6
2. 625°	4,0	27	90	38,1
3. 625°	4,5	21	80	40,1
4. 652°	4,6	24	75	40,1
5. 652°	4,4	24	80	40,0

2) Über die komplizierten, durch Einwirkung von Arsenaten auf Ferrisalze entstehenden Verbindungen vgl. Metzke, Z. anorg. Chem. 19, 457.

Anfangs entwichen beim Erhitzen aus der Masse, wie leicht erklärlich, größere Mengen von As_2O_3 , und die Versuche wurden erst begonnen, als dies aufgehört hatte. Sie wurden nicht über 652° hinaus fortgesetzt, da kaum zu erwarten stand, daß bei höheren Temperaturen der Umwandlungsgrad des SO_2 in SO_3 ansteigen würde, und da auch so schon der Beweis geliefert war, daß die Katalyse ebenso erfolgt, wenn man von der niedrigeren, wie wenn man von der höheren Oxydationsstufe ausgeht, freilich nicht ganz so günstig wie im letzteren Falle.

D. Versuche mit Arsensäureanhydrid.

Bei den Versuchen der Reihe C sollte die katalytische Wirkung der Säuren des Arsens untersucht und diejenige des Eisenoxyds als solchen ausgeschaltet werden, worüber wir aber doch nicht in voller Sicherheit sein können. Eine solche tritt erst ein, wenn wir die Arsensäuren ohne Mitwirkung im Eisenoxyd irgend welcher Art zur Anwendung bringen. An Arsenigsäureanhydrid ist hierbei allerdings wegen seiner großen Flüchtigkeit nicht zu denken. Arsensäureanhydrid ist ja genügend schwer flüchtig, aber für sich ziemlich leicht schmelzbar, und es mußte gesucht werden, es in mechanischer Weise mit einer porösen Substanz zu kombinieren, welche die Verwendung des As_2O_5 bei höheren Temperaturen gestattet, ohne selbst an der Reaktion teilzunehmen. Wir wählten dazu Bimsstein, der allerdings nicht als ein ganz indifferenter Träger angesehen werden konnte, wie die folgenden Vorproben zeigten. Erbsengroße Stücke von Bimsstein die mit Königswasser behandelt und ausgewaschen waren, zeigten einen Umwandlungsgrad für SO_2 (bei ganz ähnlichen, wie den sonst immer von uns angewendeten Verhältnissen) von $23,8-24,7\%$. Da bei obiger Behandlung nicht alles Eisen entfernt worden war, so wurde dasselbe Material im Wasserstoffstrom geglüht und nochmals mit Königswasser behandelt; es zeigte jetzt nur noch einen Umwandlungsgrad von $19,9-15,1\%$. 7,1 g des wie oben möglichst gereinigten Bimssteins wurden mit einer 29%igen Lösung von reiner Arsensäure getränkt, wovon er 45% seines Gewichts = 3,2 g AsO_4H_3 = 2,6 g As_2O_5 aufnahm. Die Länge dieser Schicht betrug wie immer 20 cm.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, liegt das Umwandlungsoptimum bei der Arsensäure zwischen 652 und 681° .

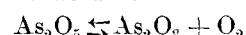
Beim Erhitzen ging die Arsensäure in Arsensäureanhydrid über, eine weiße, glasige Masse, die zum Teil in das hintere Ende der Verbrennungsrohre floß. Aus diesem

Grunde wurde letztere zwischen Versuch zwei und drei umgekehrt. Jedenfalls drang bei dieser Manipulation Feuchtigkeit zur Kontaktsubstanz, wodurch der Umwandlungsgrad sofort bedeutend reduziert wurde, aber bei den nachfolgenden Versuchen wieder zur früheren Höhe emporstieg.

Tabelle 8.

Temperatur	Mittlerer Gehalt des Gasgemisches an SO_2 in %	Mittlere Geschwindigkeit des Gasstromes in ccm pro 1 Minute	Versuchsdauer in Minuten	Umwandlung des SO_2 in %
1. 625°	4,6	20	90	40,7
2. 625°	4,2	22	105	53,9
Die Röhre wurde gekehrt.				
3. 625°	5,3	21	75	38,3
4. 625°	4,5	23	135	56,2
5. 625°	2,7	22	115	50,2
6. 625°	3,5	23	120	50,1
7. 625°	3,1	23	105	52,0
8. 608°	3,8	23	90	39,4
9. 608°	3,3	26	100	39,2
10. 652°	3,9	23	120	52,5
11. 652°	3,8	24	100	55,0
12. 652°	3,9	23	120	53,5
13. 681°	2,6	23	105	53,3
14. 681°	3,1	23	105	53,7
15. 681°	3,1	24	105	55,1
16. 681°	4,0	23	95	52,6
17. 700°	3,1	24	100	46,1
18. 700°	3,7	22	90	47,7
19. 700°	3,9	25	115	47,0
20. 725°	4,9	21	75	41,3

Die katalytische Wirkung des durch Glühen gebildeten Arsensäureanhydrids kann folgendermaßen erklärt werden:



Das sich bildende As_2O_3 nimmt momentan wieder Sauerstoff auf, bevor es durch Wegsublimieren der Reaktion entzogen werden kann. Dadurch, daß in der Tat kein As_2O_3 fortsublimierte, und die Versuche beliebig lange fortgesetzt werden konnten, wurde bewiesen, daß die angegebene Reaktion wirklich umkehrbar ist. Wäre dies nicht der Fall, so wären die im Bimsstein enthaltenen 2,6 g As_2O_5 von 1,4 g SO_2 reduziert worden; während diesen Versuchen aber gelangten mindestens 10 g SO_2 zur Anwendung.

Also auch bei völliger Abwesenheit von Eisenoxyd, und unter Abzug der auf den Bimsstein selbst fallenden Wirkung³⁾ haben diese geringen Mengen von Arsenpentoxyd, deren Oberflächenentwicklung keineswegs sehr groß war, da die Poren des Bimssteins ja fast ganz ausgefüllt sind, eine ganz bedeutende katalytische Wirkung auf das Gemisch von SO_2 in Luft ausgeübt; doch liegt

³⁾ Diese kann nur sehr gering sein, da sehr wenige Teile von Bimsstein bloß lagen, vielmehr alles mit Arsenpentoxyd überzogen war.

das Maximum der Wirkung bei erheblich höherer Temperatur als bei Eisenoxyd oder Eisenarseniat.

E. Versuche mit kupferoxydhaltigen Substanzen.

Bekanntlich sind diese oft als Kontaktsubstanzen auch für den vorliegenden Fall empfohlen worden; es sollte festgestellt werden, ob sie sich wirklich günstiger als reines Eisenoxyd verhalten, wenn ganz dieselben Bedingungen für beide angewendet werden.

Zuerst wurde nochmals die katalytische Wirkung des reinen Aguas-Teñidas-Abbrandes bestimmt.

Gewicht des Eisenoxyds: 20 g.

Länge der Schicht: 20 cm.

Temperatur	Mittlerer Gehalt des Gasgemisches an SO_2 in %	Mittlere Geschwindigkeit des Gasstromes in ccm pro 1 Minute	Versuchsdauer in Minuten	Umwandlung des SO_2 in %
1. 640°	2,8	23	120	64,1
2. 640°	3,1	21	110	65,8
3. 640°	5,5	23	95	63,1

Das zu diesen Versuchen benutzte Eisenoxyd wurde mit einer 10%igen CuSO_4 -Lösung getränkt. Aufgenommen wurden, nach Analyse zweier Proben, 0,66% Cu. Tabelle 9.

Temperatur	Mittlerer Gehalt des Gasgemisches an SO_2 in %	Mittlere Geschwindigkeit des Gasstromes in ccm pro 1 Minute	Versuchsdauer in Minuten	Umwandlung des SO_2 in %
1. 640°	5,3	25	90	62,9
2. 640°	3,5	22	120	64,8
3. 640°	3,0	22	110	65,0

Dasselbe Material wurde nun mit einer heiß konzentrierten Kupfersalzlösung getränkt. Die Analyse ergab 5,00—5,01% Cu.

Tabelle 10.

Temperatur	Mittlerer Gehalt des Gasgemisches an SO_2 in %	Mittlere Geschwindigkeit des Gasstromes in ccm pro 1 Minute	Versuchsdauer in Minuten	Umwandlung des SO_2 in %
1. 640°	3,2	24	110	69,5
2. 640°	4,7	23	90	65,2
3. 640°	4,7	25	105	67,3
4. 640°	4,4	27	115	65,1

Da durch Imprägnieren mit einer Kupfersulfatlösung nicht mehr als 5% Cu in die Kontaktsubstanz gebracht werden konnte, so wurde zu einer anderen Methode geschritten. Feinst gebeuteltes Fe_2O_3 wurde mit ebenfalls feinst gebeuteltem CuO im Verhältnis

3:1 innig gemischt und im Tontiegel auf Weißglut erhitzt. Das Pulver sinterte zu einer schwarzen, spröden, kristallinen Masse zusammen, die annähernd 53% Fe und 20% Cu enthielt. Mit diesem Material wurde die Verbrennungsrohre beschickt.

Gewicht der Kontaktsubstanz: 37 g.

Länge der Schicht: 20 cm. Tabelle 11.

Temperatur	Mittlerer Gehalt des Gasgemisches an SO_2 in %	Mittlere Geschwindigkeit des Gasstromes in ccm pro 1 Minute	Versuchsdauer in Minuten	Umwandlung des SO_2 in %
1. 640°	3,0	26	120	60,1
2. 640°	2,4	27	105	55,1
3. 640°	4,9	24	90	57,2

Das Kontaktmaterial für die nächsten Versuche wurde durch Glühen einer Mischung von Fe_2O_3 und CuO zu gleichen Teilen erhalten. Die schwarze, kristalline Masse enthielt etwa 35% Fe und 40% Cu.

Gewicht der Kontaktsubstanz: 32 g.

Länge der Schicht: 20 cm. Tabelle 12.

Temperatur	Mittlerer Gehalt des Gasgemisches an SO_2 in %	Mittlere Geschwindigkeit des Gasstromes in ccm pro 1 Minute	Versuchsdauer in Minuten	Umwandlung des SO_2 in %
1. 640°	2,1	25	110	57,1
2. 640°	2,1	29	150	59,7
3. 640°	3,3	24	120	57,9
4. 640°	2,2	28	120	55,0

Wie die Versuche dieser Serie zeigen, wurde in keinem Falle durch Beimischung von Kupfer eine Verbesserung der katalytischen Wirkung des Eisenoxys erzielt. Geringere Mengen dieses Zusatzes hatten keinen Einfluß auf das Umwandlungsoptimum, größere setzten dasselbe sogar merklich herab. Diese Beobachtungen erweisen natürlich nicht die Unmöglichkeit, daß im großen die Sache sich anders verhalten könnte, tun jedoch dieser Annahme jedenfalls keinen Vorschub.

Darüber, wie sich Kupferverbindungen bei Abwesenheit von Eisen im vorliegenden Falle verhalten, scheinen keine eingehenden Untersuchungen in der Literatur zu existieren. Allbekannt ist die kräftige katalytische Wirkung des Kupferchlorids im Deacon-Verfahren, die aber wegen der Flüchtigkeit dieser Verbindung hier nicht ausgenutzt werden kann. Kupfersulfat im reinen Zustande anzuwenden, würde ebenfalls weder im kleinen, noch im großen Maßstabe viel versprechen. Da aber Kupferoxyd als solches oft (zuerst von Woehler) für den vorliegenden Zweck empfohlen worden ist, und uns quantitative

Versuche damit nicht bekannt waren, so wurden solche angestellt.

Zu den nachfolgenden Versuchen wurde Kupferoxyd, in kleinen Stücken, wie es für Elementaranalysen gebraucht wird, verwendet.

Gewicht des Kupferoxyds: 55 g.

Länge der Schicht: 20 cm. Tabelle 13.

Temperatur	Mittlerer Gehalt des Gasgemisches an SO_2 in %	Mittlere Geschwindigkeit des Gasstromes in ccm pro 1 Minute	Versuchsdauer in Minuten	Umwandlung des SO_2 in %
1. 617°	6,0	22	45	22,1
2. 617°	5,8	24	45	22,1
3. 640°	3,7	25	70	30,0
4. 640°	4,8	23	65	30,6
5. 640°	3,7	25	75	30,3
6. 662°	4,9	24	75	44,0
7. 662°	2,9	28	75	45,8
8. 662°	5,1	23	70	43,4
9. 686°	4,1	28	75	47,9
10. 686°	3,7	26	75	48,4
11. 686°	2,2	24	125	45,9
12. 712°	3,2	30	80	47,6
13. 712°	2,8	25	75	47,4
14. 712°	2,9	26	90	50,0
15. 740°	5,4	30	45	40,0
16. 740°	6,5	30	40	41,1

Hiernach liegt das Umwandlungsoptimum des Kupferoxyds zwischen 686° und 740°; Kupferoxyd ist also ein schlechterer Katalysator für die Umwandlung von SO_2 in SO_3 als Eisenoxyd.

F. Versuche mit Glas, Porzellan und Quarz.

1. Versuche mit Glas.

Wie früher erwähnt, wurde zu allen Versuchen eine Jenaer Verbrennungsrohre, mit Kontaktsubstanz beschickt, verwendet. Es war immerhin denkbar, daß schon das Glas selbst einen gewissen Einfluß auf die Umsetzung von $\text{SO}_2 + \text{O}$ in SO_3 haben könnte. Es wurden deshalb Versuche in der früher beschriebenen Art, aber mit der sorgfältig gereinigten, leeren Glasröhre angestellt.

Tabelle 14.

Temperatur	Mittlerer Gehalt des Gasgemisches an SO_2 in %	Mittlere Geschwindigkeit des Gasstromes in ccm pro 1 Minute	Versuchsdauer in Minuten	Umwandlung des SO_2 in %
1. 700°	2,2	20	75	0,0
2. 700°	5,5	17	60	0,0
3. 700°	5,5	17	60	0,0

Obwohl also hier die Bildung von Schwefeltrioxyd quantitativ nicht nachgewiesen werden konnte, so wurden doch in den Absorptionsgefäßen Spuren von weißen Nebeln von Schwefeltrioxyd bemerkt. Daß die Glaswände einen schwachen katalytischen Einfluß

ausüben, wurde auch von Bodländer und Köppen (Z. f. Elektrochem. 1903, S. 787) festgestellt.

In der Meinung, daß vielleicht eine bessere Übertragung der Wärme in das Innere der Glasröhre die katalytische Wirkung erhöhe, wurden Glasscherben derselben Provenienz in die Verbrennungsrohre eingefüllt.

Gewicht der Jenaer Glasscherben: 21 g.

Länge der Schicht: 20 cm. Tabelle 15.

Temperatur	Mittlerer Gehalt des Gasgemisches an SO_2 in %	Mittlere Geschwindigkeit des Gasstromes in ccm pro 1 Minute	Versuchsdauer in Minuten	Umwandlung des SO_2 in %
1. 700°	5,1	21	65	0,0
2. 700°	6,9	24	45	0,0
3. 700°	3,5	23	60	0,0

Auch hier konnte das gebildete Schwefeltrioxyd nicht bestimmt werden, doch bildeten sich wieder weiße Nebel, die besonders dicht waren, wenn das nämliche Gasgemisch längere Zeit in der geschlossenen Röhre erhitzt wurde.

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß der katalytische Einfluß des Jenaer Glases auf die studierte Reaktion so klein ist, daß er für unsere Zwecke als ganz unwesentlich angesehen werden kann und nicht in Betracht gezogen zu werden braucht.

2. Versuche mit Porzellan.

Für Temperaturen oberhalb des Erweichungspunktes des Glases müßte man dieses durch Porzellan ersetzen. Es war also nötig, zu ermitteln, ob und in wie weit dieses selbst als Katalysator wirken kann.

a) Berliner Porzellan mit Glasur.

Die Scherben einer Berliner Porzellanschale wurden in eine Jenaer Verbrennungsrohre gefüllt.

Gewicht der glasierten Porzellanscherben: 19,5 g.

Länge der Schicht: 20 cm. Tabelle 16.

Temperatur	Mittlerer Gehalt des Gasgemisches an SO_2 in %	Mittlere Geschwindigkeit des Gasstromes in ccm pro 1 Minute	Versuchsdauer in Minuten	Umwandlung des SO_2 in %
1. 700°	3,7	23	60	0,0
2. 700°	4,5	24	45	0,2
3. 700°	4,1	27	40	0,0

c) Unglasiertes Berliner Porzellan (Biskuitscherben).

Scherben eines unglasierten porösen Berliner Porzellantellers wurden in eine Jenaer Verbrennungsrohre gefüllt.

Gewicht der Porzellan-Biskuitscherben: 14,2 g.
Länge der Schicht: 20 cm.

Tabelle 17.

Temperatur	Mittlerer Gehalt des Gasgemisches an SO_2 in %	Mittlere Geschwindigkeit des Gasstromes in ccm pro 1 Minute	Versuchsdauer in Minuten	Umwandlung des SO_2 in %
1. 700°	5,1	24	45	0,3
2. 700°	4,9	22	55	0,9
3. 700°	3,9	26	50	1,2
4. 625°	4,5	24	45	0,0
5. 625°	4,9	22	45	0,0

Das Material zu beiden Versuchsreihen war vorher von etwa mechanisch hinzugekommenen Verunreinigungen befreit worden, indem es im Wasserstoffstrom geäugt und hierauf mit Königswasser ausgekocht wurde.

Nach obigem ist die katalytische Wirkung des glasierten Porzellans so gut wie gleich Null, ebenso diejenige des porösen, unglasierten bei 625°. Bei 700° ist der Einfluß des letzteren merklich, aber doch höchst unbedeutend.

3. Versuche mit Siliciumdioxyd.

a) Als Bergkristall.

Bekanntlich wurde schon früher Quarz in verschiedenen Formen (Sand, Kiesel usw.) als Kontaktsubstanz zur Umwandlung von SO_2 in SO_3 vorgeschlagen. Die katalytische Wirkung desselben wurde aber wohl von den meisten Chemikern auf das in unreinem Material enthaltene Eisenoxyd oder auch auf bloße Wärmeübertragung zurückgeführt. Die folgenden Versuche zeigen nun, daß auch chemisch reines Siliciumdioxyd katalytisch wirkt.

Tabelle 18.

Temperatur	Mittlerer Gehalt des Gasgemisches an SO_2 in %	Mittlere Geschwindigkeit des Gasstromes in ccm pro 1 Minute	Versuchsdauer in Minuten	Umwandlung des SO_2 in %
1. 625°	3,9	23	65	1,3
2. 625°	4,5	21	60	2,4
3. 625°	4,3	21	60	1,6
4. 625°	3,7	27	60	0,5
5. 652°	2,7	24	75	5,7
6. 652°	2,8	25	65	4,7
7. 652°	4,3	25	60	4,4
8. 681°	4,3	23	60	5,8
9. 681°	2,9	25	65	7,0
10. 681°	4,0	20	70	5,5
11. 700°	2,0	26	75	10,1
12. 700°	2,1	23	90	9,8
13. 700°	2,1	27	90	7,7
14. 750°	3,0	21	80	8,9
15. 750°	3,9	21	75	7,0

Als Versuchssubstanz wurden linsengroße Stückchen eines wasserhellen, völlig eisenfreien (die Sodaschmelze gab absolut keine

Rhodanreaktion) Bergkristalls genommen, welche zur Vorsicht vorher noch durch Glühen im Wasserstoffstrom und Auslaugen mit Königswasser behandelt wurden.

Gewicht des Bergkristalls: 24 g.

Länge der Schicht: 20 cm.

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, liegt das Umwandlungsoptimum bei 700° und erreicht eine Höhe von 9,2%. Während des Erhitzen hörte man hie und da ein Knattern im Verbrennungsrohr, welches jedenfalls durch das Springen des Quarzes, der ja nach den verschiedenen optischen Achsen eine verschiedene spezifische Ausdehnung hat, verursacht wurde. Nach den Versuchen zeigten alle Quarzstückchen Sprünge, einige zerfielen beim Berühren in ein feines Pulver.

b) Quarzglas.

Es war zwar nicht gerade wahrscheinlich, aber doch nicht gerade undenkbar, daß die kristallisierte Beschaffenheit des Bergkristalls einen Einfluß als Katalysator hervorrufe, den das amorphe Siliciumdioxyd nicht besäße. Es wurde deshalb auch noch mit Scherben von amorphem „Quarzglas“ operiert, die von der Firma W. C. Heraeus in Hanau bezogen, im Wasserstoffstrom geäugt und mit Königswasser ausgezogen wurden. Die angewandte Schicht von 20 cm Länge wog 14 g.

Tabelle 19.

Temperatur	Mittlerer Gehalt des Gasgemisches an SO_2 in %	Mittlere Geschwindigkeit des Gasstromes in ccm pro 1 Minute	Versuchsdauer in Minuten	Umwandlung des SO_2 in %
1. 700°	4,6	24	50	5,0
2. 700°	3,4	25	60	4,7
3. 700°	3,4	28	60	7,4

Einen wesentlichen Einfluß auf die Eigenschaft als Katalysator besitzt demnach der Umstand, ob das Siliciumdioxyd kristallisiert oder amorph ist, keineswegs. Auch läßt sich die katalytische Wirkung hier nicht als Wärmeübertragung ins Innere des Rohres auffassen, da ja der Unterschied zwischen Quarz einerseits und Glas oder Porzellan anderseits, die doch ähnlich wärmeübertragend wirken müßten, sehr deutlich hervortritt (vgl. Tabellen 14—17). Dies scheint also Ostwalds Ansicht zu bestätigen, wonach nicht alle Katalysen durch Zwischenreaktionen erkläbar sind; wir können uns wenigstens solche hier nicht vorstellen.

Die wichtigeren durch unsere Untersuchungen gefundenen Beziehungen werden durch die hier folgenden Schaulinien ver-sinnlicht, bei denen die Temperaturen als Abszissen und die prozentischen Umwand-

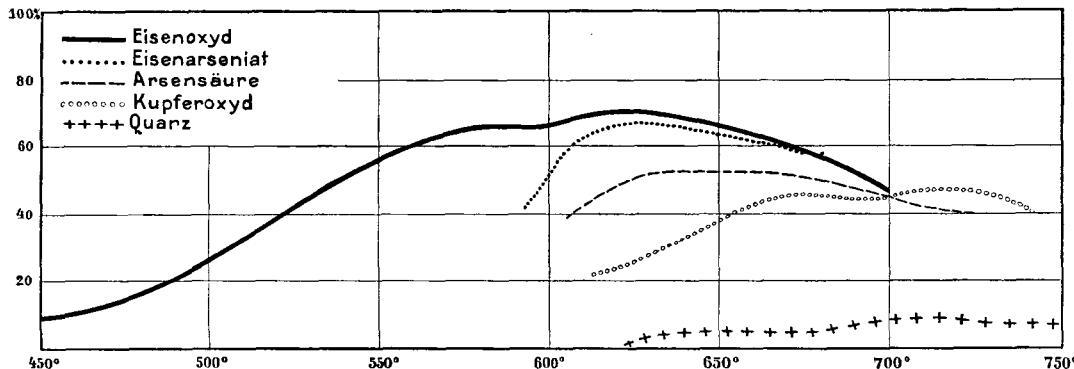
lungen von SO_2 in SO_3 als Ordinaten eingetragen sind.

Zusammenfassung.

1. Die katalytische Umwandlung von trockenem Schwefeldioxyd und atmosphärischem Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd durch reines Eisenoxyd wird unter den in dieser ganzen Versuchsreihe eingehaltenen Bedingungen bei günstiger physikalischer Beschaffenheit des Eisenoxyds bei etwas oberhalb 400° merklich und steigt auf ihr Maximum von

katalytische Wirkung deutlich herab, und reines Kupferoxyd besitzt eine noch geringere Wirkung.

7. Jenaer Glas und glasiertes oder unglasiertes Berliner Porzellan besitzen eine sehr geringe katalytische Wirkung für die vorliegende Reaktion; sie ist erst bei 700° überhaupt merklich und quantitativ kaum bestimmbar ist. Dagegen hat reines Siliciumdioxyd, sowohl im Zustande von Bergkristall, wie als amorphes Quarzglas eine ganz deutliche, bei 700° ihr Maximum (bis 10%) er-



etwa 70% bei 625° , worauf sie wieder herabsinkt.

2. Es hat hierauf keinen merklichen Einfluß, ob die Gase nur durch konzentrierte Schwefelsäure oder außerdem noch durch Phosphorpentooxyd getrocknet werden.

3. Mit arseniger Säure beladene Kiesabbrände ergaben im besten Falle ungefähr dieselben Umwandlungsgrade wie das reine Eisenoxyd, und zwar solche, welche mit den von Lunge und Pollitt bei Anwendung von arsenhaltigem Eisenoxyd erhaltenen ungefähr übereinstimmen, aber wesentlich höher liegen, als Lunge und Pollitt ihrerzeit mit reinem Eisenoxyd erhielten.

4. Ebenfalls auf denselben Maximalumwandlungsgrad von etwa 70% kommt man mit auf nassem Wege erhaltenem Ferriarseniat, und zwar bei derselben Temperatur (625°). Erheblich weniger günstig wirkt auf nassem Wege hergestelltes Ferriarsenit, das aber keine einheitliche Verbindung gewesen zu sein scheint.

5. Auch eisenfreies Arsenpentooxyd besitzt starke katalytische Funktionen für die Reaktion: $\text{SO}_2 + \text{O} = \text{SO}_3$, die ihr Maximum bei einer ungefähr 50° höheren Temperatur erreicht.

6. Die Beimischung von Kupfersulfat oder Kupferoxyd zu Eisenoxyd ist bei geringen Mengen des Kupfers ohne Einfluß; größere Mengen von Kupferoxyd setzen die

reichende katalytische Wirkung auf die Umwandlung von Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd.

Fortschritte der technischen Elektrochemie im Jahre 1903.

Von Dr. EMIL ABEL.

(Schluß von S. 982 und 1018.)

Sauerstoffsalze. Die Bildung schwer löslicher Niederschläge, insbesondere von Bleiweiß, bei der Elektrolyse mit löslichen Anoden wird von A. Isenburg¹⁰⁰⁾ auf Vorschlag Le Blancs in exakter Weise untersucht und hiermit ein auch für die Technik willkommener Beitrag zur Theorie des bekannten Luckowschen Patentes gegeben. Zwischen dem Verfasser und den Inhabern der Patentschrift D. R. P. Nr. 109971, O. und H. Strecker entspießt sich über denselben Gegenstand eine Polemik¹⁰¹⁾, auf die hier bloß verwiesen sei. Auch der Studie von Elbs und Nübling¹⁰²⁾ über die Bildung einiger Plumbosalze, von Elbs und Stöhr¹⁰³⁾ über Störungen bei der Anwendung von Bleianoden in Sodalösungen, und von G. Just¹⁰⁴⁾ über die Anodenpotentiale

¹⁰⁰⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 275.

¹⁰¹⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 455. 539.

¹⁰²⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 776.

¹⁰³⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 531.

¹⁰⁴⁾ Z. f. Elektrochem. 9, 547.