

setzes der chemischen Massenwirkung. Die bedeutungsvolle Frage nach den Gründen seiner Ungültigkeit für starke Elektrolyte hat im Berichtsjahre kaum eine wesentliche Förderung erhalten. Einiges auf die bekannten J a h n s c h e n Formeln bezügliche Zahlenmaterial erbringen die Arbeiten von W. K n o p p ¹⁰⁵⁾ und wohl auch von H. E u l e r ¹⁰⁶⁾ durch Bestimmung der Löslichkeitsbeeinflussung von Gasen in wässrigen Lösungen von Elektrolyten.

Dem Berichte über die zweite große Gruppe von Publikationen, die — soweit eine scharfe Scheidung überhaupt möglich ist — die Vorgänge an der G r e n z f l ä c h e zwischen Elektrode und Elektrolyt zum vornehmlichen Untersuchungsgegenstande haben, wollen wir die Bemerkung vorausschicken, daß für den ja auch für die physikalische Chemie fundamentalen Wert der Gaskonstanten R von D. B e r t h e l o t ¹⁰⁷⁾ eine kritische Neuberechnung durchgeführt wurde, die denselben mit einer Genauigkeit von etwa $1/8000$ zu 0,08207 festlegte. Auf Grund dieses Wertes ergibt sich die sog. „elektrolytische Gaskonstante“ in der elektrochemischen Hauptformel, der N e r n s t s c h e n Gleichung:

$$\pi = -\frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p} \text{ Volt}$$

zu $R=0,00019833^{108)}$, so daß die Potentialformel für ein einwertiges Ion ($n=1$) und Zimmertemperatur ($T=273,09+18^\circ$) in exakter Form lautet:

$$\pi = 0,057732 \log_{10} \frac{P}{p}.$$

Die gebräuchliche Abkürzung 0,058 kommt also der genauen Zahl bis auf etwa 0,5 % nahe. Die gleichfalls fundamentale Konstante des elektrochemischen Äquivalents von Silber, die ja durch höchst genaue Versuche bereits mit großer Sicherheit festgelegt ist, erfuhr im Berichtsjahre vom G. V a n D i j k und J. K u n s t ¹⁰⁹⁾ eine Neubestimmung; als mittlerer Wert wurde 0,00111823 gefunden.

Die Kenntnis der in die obige Formel eingehenden, Konstante P, der elektrolytischen Lösungstension oder des sich hiervon ableitenden „elektrolytischen Potentials“, d. h. des Potentials eines Elementes gegen seine normalionige Lösung, bei Zimmertemperatur, ist im vergangenen Jahre in-

sofern erweitert worden, als H. E u l e r ¹¹⁰⁾ diese Größe für Nickel, gegen die Wasserstoffelektrode gemessen, zu etwa 0,18 Volt, für Tellur bei der Kombination Fe gesättigte Lösung tellurige Säure zu etwa — 0,28 Volt bestimmte. Die schon oben zitierte Arbeit von R. L u c a s ¹¹¹⁾ gab auf Grund der Beziehung, die bei bloß aus festen Komponenten gebildeten Verbindungen zwischen Löslichkeit und Bildungswärme herrscht, einen Anhaltspunkt, um aus der Löslichkeit des Schwefelsilbers das elektrolytische Potential des Schwefels zu bestimmen; dasselbe ergab sich zu — 0,6276 V., während K ü s t e r seinerzeit auf einem direkteren Wege — 0,545 Volt gefunden hatte; die Übereinstimmung ist, wenn auch zwar nicht gut, so doch hinsichtlich der ungefähren Lage des gesuchten Potentials befriedigend. Bezüglich der Lösungstension des Zinns kommt S a c k u r ¹¹²⁾ zu dem aus Gleichgewichtsversuchen zwischen Blei, Zinn und deren Salzlösungen gefolgerten Resultate, daß Blei unedler als Zinn ist, und die Stannosalze mit Ausnahme des Nitrats bezüglich der Sn^{++} -Ionen sehr schwach dissoziiert sind. Das elektromotorische Verhalten des Vanadins wird von L. M a r i n o ¹¹³⁾ studiert, mit dem Ergebnisse, daß die vermutete Analogie zu Chrom elektromotorisch sich nicht bestätigte.

(Schluß folgt.)

Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses I.

Von Dr. F. WINTELER.

(Eingeg. d. 1./7. 1905.)

Über die Geschichte des Schwefelsäurekontaktprozesses sind vielfach irrthümliche Ansichten verbreitet. Es rührt das namentlich daher, daß ältere Arbeiten entweder nicht bekannt sind, oder daß sie in neueren Veröffentlichungen nur oberflächlich erwähnt werden. So nehmen die verhältnismäßig unwichtigen kleinen Verbesserungen der neueren Zeit auf diesem Gebiete einen ungebührlich weiten Raum ein, während sowohl die Prinzipien, wie auch eine Reihe heute tatsächlich im Großbetriebe ausgeführten Einzelheiten der Apparatur vor Jahrzehnten beschrieben wurden, aber historisch nicht gewürdigt werden.

Der Mangel historischer Kenntnisse hat sogar dazu geführt, daß C l e m e n s W i n k l e r heute oft als eigentlicher Urheber der nunmehr so blühenden Schwefelsäurekontaktindustrie genannt wird, während seine veröffentlichten Arbeiten von dem richtigen Wege der Jahrzehnte vor ihm schon angegeben war, abgelenkt haben.

Im Jahre 1831 erhielt Peregrine Phillips aus Bristol das „englische Patent

¹⁰⁵⁾ Z. physikal. Chem. 48, 97.

¹⁰⁶⁾ Arkiv för Kemi 1904, 143.

¹⁰⁷⁾ Z. f. Elektrochem. 10, 621.

¹⁰⁸⁾ W. N e r n s t, Z. f. Elektrochem. 10, 629.

¹⁰⁹⁾ Ann. d. Phys. [4] 14, 569.

¹¹⁰⁾ Z. anorg. Chem. 41, 93.

¹¹¹⁾ Z. anorg. Chem. 41, 193.

¹¹²⁾ Arb. d. Kais. Ges.-Amt. 20, 512.

¹¹³⁾ Z. anorg. Chem. 39, 152.

6096“, welches gewisse Verbesserungen in der Darstellung von Schwefelsäure enthält. Die Verbesserungen betreffen die „Überführung eines Gemisches von schwefliger Säure mit Luft in Schwefelsäure, was in der Weise geschehen soll, daß man mittels einer Luftpumpe oder eines anderen mechanischen Hilfsmittels das Gemisch der schwefligen Säure mit überschüssiger Luft durch fein verteiltes Platin streichen läßt, welches letzteres sich in auf Rotglut erhitzten Röhren befindet.

Über die Einzelheiten, wie Philips sich die Ausführung diese Verfahrens denkt, gibt die Patentschrift folgende Auskunft: „Die erste Verbesserung, welche ich vorschlage auszuführen, ist die unmittelbare Vereinigung von schwefliger Säure mit dem Sauerstoff der Atmosphäre, wobei die fortwährenden Auslagen für Salpeter und die große Auslage an Kapital für die Kammern gespart werden sollen.“

„Die zweite Verbesserung betrifft eine bessere Kondensation der Schwefelsäure, welche nach dem neuen Verfahren hergestellt wird. Die erste Verbesserung, nämlich die momentane Vereinigung von schwefliger Säure mit dem Sauerstoff der Luft erreiche ich, indem ich dieselben in bestimmten Verhältnissen mit Hilfe einer Luftpumpe oder anderer mechanischer Mittel durch eine erhitzte Röhre oder durch Platin oder Porzellanröhren oder Röhren von irgend welchem Materialeite, auf welches schwefligsaures Gas in der Hitze nicht einwirkt. In die betreffende Röhre oder Röhren bringe ich feinen Platindraht oder Platin in irgend welcher fein verteilten Form, und ich erhitze zu starker Gelbglut am besten in einem Ofen; und ich versichere, daß das schwefligsaure Gas, welches man mit genügender Menge Luft durch die beschriebenen Röhren streichen läßt, wenn richtiger erhitzt und behandelt, momentan in Schwefelsäuregas übergeht, welches von Wasser rasch aufgenommen wird, sobald es mit solchem in Berührung kommt.

Das schwefligsaure Gas entwickle ich durch die Verbrennung von Schwefel oder Pyriten oder anderer metallischer Sulfide in einem geschlossenen Ofen, der eine oder mehrere Öffnungen für den Eintritt atmosphärischer Luft hat und eine weitere Öffnung, welche zu den erwähnten Röhren führt. Das Verhältnis von schwefligsaurem Gas mit atmosphärischer Luft wird durch die Größe und das Arbeiten der Luftpumpe bestimmt, welche wenigstens 85 Kubikfuß Luft auf jedes Pfund verbrauchten Schwefels pumpen muß.“

„Meine zweite Verbesserung, nämlich eine bessere Kondensation der Schwefelsäure erreiche ich wie folgt: Ich errichte eine Kammer oder Kammern von irgend einem Material, das brauch-

bar erscheint, aber am besten aus kieseligem Stein in runder Form, etwa 8 Fuß im Durchmesser und 30 Fuß hoch. Diese überziehe ich mit Blei, fülle sie fast bis oben mit Kieselsteinen oder irgendwelcher Substanz, welche eine große Oberfläche bietet, und auf welche Schwefelsäure nicht einwirkt. Über die Steine oder andern Substanzen bringe ich ein Bleiblech, welches mit engen Löchern durchbohrt ist, um die später zu erwähnende Flüssigkeit besser zu verteilen. Die Kammer wird überwölbt und auf der Außenseite gedichtet, ausgenommen eine Öffnung an der Spitze, durch welche man Wasser oder verdünnte Säure auf die Steine ungefähr 14 Zoll hoch tropfen läßt. Eine Bleipumpe ist seitwärts dieser Kammer befestigt, welche die Flüssigkeit vom Boden nach einem Bleitrichter über der erwähnten Öffnung an der Spitze des Kammergewölbes schafft, indem sie stets durch eine Dampfmaschine oder andere gewünschte Kraft in Gang erhalten wird. Die Röhre des Trichters muß so weit sein, daß immer etwas Flüssigkeit im Trichter bleibt, so daß keine Luft in die Kammer durch diesen Weg eintreten kann; und die Pumpe muß eine genügende Menge Flüssigkeit schaffen, daß alle oder der größte Teil der Steine feucht gehalten werden. Eine Röhre, welche von der geheizten Röhre kommt (Kontakt), endet, nach dem sie zum Zwecke der Kühlung durch etwas Wasser gegangen ist, in dieser Kammer gerade über der Flüssigkeitsoberfläche, während eine andere Röhre vom Deckel der Kammer zur Luftpumpe führt, so daß die ganze Luft, welche mit Schwefelsäuregas beladen ist, durch die feuchten Steine gehen muß, welche einen konstanten Zufluß von Wasser oder von verdünnter Säure bekommen.

Wenn die Flüssigkeit genügend konzentriert erscheint, oder wenn sie nicht mehr Schwefelsäuregas absorbieren will, was dadurch erkannt wird, daß man das von der Luftpumpe kommende Gas untersucht, so zieht man sie vom Boden der Kammer mittels einer dort befindlichen Röhre mit Hahn ab.“

Was Philips in dem oben zitierten Patente ausspricht, gibt mit erstaunlicher Klarheit so ziemlich alles wieder, was heute im Schwefelsäurekontaktprozeß ausgeführt wird. Wenn Philips sein Hauptaugenmerk auf die Herstellung von Schwefelsäure statt wie heute auf rauchende Schwefelsäure richtet, so kommt das ganz einfach daher, daß damals für rauchende Schwefelsäure keine Nachfrage war. Ohne Zweifel hat aber Philips ungewollt rauchende Säure hergestellt, denn er spricht aus, daß er die Schwefelsäure so lange über die Kieselsteine in den Absorptionstürmen rieseln läßt, als sie noch Schwefelsäureanhydrid absorbieren. Weiteres Anhydrid wird aber selbst noch von 25% Oleum aufgenommen. Normalerweise scheint er aber auf Schwefelsäure, monohydrat gearbeitet zu haben.

Daß zur Erzeugung einer guten Ausbeute im Platinkontakt Luftüberschuß notwendig ist, hat Philips gleichfalls erkannt. Nach seinen im Patent niedergelegten Angaben, daß auf jedes englische Pfund (453,6 g) verbrannten Schwefels 85 Kubikfuß (2,4255 cbm) Luft im Minimum zu verwenden seien, läßt sich folgendes ausrechnen: Die Röstgase enthielten vor der Umwandlung

höchstens 13,5% SO_2 , wurden aber gewöhnlich verdünnter verwendet, was entweder durch stärkeres Arbeiten der Luftpumpe oder durch Verbrennen eines geringeren Quantum Pyrit erreicht werden konnte. War die schweflige Säure vollständig in Schwefelsäureanhydrid umgewandelt, so verblieb immer noch in den abziehenden Gasen ein Sauerstoffüberschuß von etwa 293 l pro jedes verbrannte Pfund Schwefel.

So weit bisher bekannt geworden ist, wird in den heutigen Kontaktanlagen unter Bedingungen gearbeitet, welche diesen von Philips angegebenen durchaus entsprechen.

Interessant ist weiter die Angabe des Patentnehmers, daß er entweder einen oder mehrere Platinkontakte anwendet. Philips scheint bemerkt zu haben, daß sich die Temperatur der Gase beim Durchgang durch den Platinkontakt erhöht und sich besonders bei hochkonzentrierten Röstgasen infolge der Reaktionswärme einer Temperatur nähern kann, bei welcher SO_3 rückwärts wieder in $\text{SO}_2 + \text{O}$ gespalten wird. Hierdurch wird die Ausbeute verschlechtert und der Ausgang von SO_2 in den Kamin erhöht. Offenbar in der Absicht, die Ausbeute zu erhöhen, wandelt Philips im ersten Platinkontakt nur einen Teil der schwefligen Säure um, absorbiert das gebildete SO_3 und leitet die Gase neuerdings zur weiteren Umsetzung über Platinmasse. In diesem Punkte läßt allerdings das Patent an Klarheit zu wünschen übrig, doch ist anzunehmen, daß Philips das, was die badische Anilin- und Sodafabrik mit Hilfe ihres patentierten Platinkontaktes nach dem Gegenstromprinzip erreicht, durch Verwendung mehrerer Platinkontakte und abwechselnder Absorption erlangen wollte.

Vor der Absorption der SO_3 -Gase in verdünnter Schwefelsäure kühlt Philips mittels Wassers von außen die Röhren, eine Ausführung, die, so weit bekannt, auch heute angewendet wird.

Die Verwendung von Rieseltürmen, welche mit Quarzsteinen gefüllt sind, ist ebenfalls ein für damalige Zeiten neuer Gedanke, welcher auch heute noch größte Beachtung verdient und wohl das geeignetste Ausführungsverfahren ist, um SO_3 in Schwefelsäure zu absorbieren. Betreffs des Materials für die Rieseltürme behält sich Philips völlig freie Hand vor und verlangt nur, daß dasselbe praktisch von Schwefelsäure nicht angegriffen werde. Eisen, das beispielsweise von konzentrierter Säure kaum angegriffen wird, dürfte demnach recht geeignet sein.

Über die Herstellung des fein verteilten Platins macht der Erfinder des Schwefelsäurekontaktverfahrens keine Angaben, da ihm das in Hinblick auf die Veröffentlichung Döbereiners (Schweigger-Seidels Jahrb. d. Chem. u. Phys. 3, 363, 1831) auch überflüssig erscheinen mußte.

Döbereiner fällt eine Lösung von Platinchlorid mit Ammoniumsulfid. Das entstandene Schwefelplatin wandelt er, nachdem es gewaschen und getrocknet ist, durch Übergießen mit rauchender Salpetersäure unter Erwärmen und Umrühren in schwefelsaures Platin um. Die erhaltene braune Lösung wird so weit eingedampft, daß sie beim Erkalten erstarrt. Um etwas verbliebene salpetrige Säure auszutreiben wird die Masse mit kleinen

Mengen Wasser versetzt und darauf mit Weingeist von 60% Alkoholgehalt vermischt, erwärmt und zum Sieden erhitzt, worauf das Platinmohr ausfällt. (Vergl. Liebig, Poggendorffs Ann. 17, 106, 1827.)

Nicht lange nachdem das englische Patent von Philips erschienen war, regte sich das Interesse auf diesem Gebiete auch in Deutschland.

Im Jahre 1832 stellt G. Magnus (Poggendorffs Ann. 24, 610) eigene Versuche an und betont, daß er den neuen Prozeß von unberechenbarem Werte für die Fabrikation der Schwefelsäure halte. Über seine Versuche gibt er an:

„In ein Gemenge von schwefligsaurem Gas mit Sauerstoffgas, das sich in einer gebogenen Glocke über Quecksilber befand, wurde mit Hilfe eines Platindrahtes etwas Platinschwamm gebracht und darauf der gekrümmte Teil der Glocke der das Platin enthielt bis zum schwachen Glühen erhitzt. Sobald diese Hitze erreicht war, trat eine bedeutende Verdichtung ein, während sich zugleich, da das Gasgemenge nicht besonders aufgetrocknet worden, eine Flüssigkeit bildete, die alle Eigenschaften der Schwefelsäure besaß.“

„Derselbe Versuch, statt des Sauerstoffs mit atmosphärischer Luft wiederholt, gab dasselbe Resultat, nur war die Wirkung etwas langsamer. Ein Zusatz von Wasser schien in beiden Fällen die Vereinigung nicht zu fördern.“

„Noch auffallender war der Erfolg, als ein Gemenge von schwefligsaurem Gas mit atmosphärischer Luft durch eine Glasröhre geleitet wurde, welche Platinschwamm enthielt und in einem Ofen zum Glühen gebracht worden war. In der Vorlage, welche zur besseren Verdichtung der gebildeten Säure mit feucht gehaltenen Glasstücken gefüllt war, fand sich eine verhältnismäßig sehr bedeutende Menge Schwefelsäure, und die Verdichtung war so vollkommen, daß mit der entweichenden Luft zwar schwefelsaures Gas, aber äußerst wenig schwefligsaures Gas fortging.“

„Endlich wurden selbst die Glasstäbe fortgelassen und das Gemenge bloß durch die leere glühende Glasröhre getrieben. Auch in diesem Falle ward deutlich, wenn auch wenig Schwefelsäure erzeugt. Wohl zu bemerken ist, daß der Platinschwamm nur in der Hitze diese Wirkung ausübt, in gewöhnlicher Temperatur scheint er ohne allen Einfluß auf jenes Gemenge zu sein.“

Gleichzeitig mit Magnus arbeitet auch Döbereiner auf diesem Gebiete (Poggendorffs Ann. 24, 609, 1832).

Er sagt darüber: Es ist mir gelungen, ein Gemisch von zwei Vol. schwefliger Säure und einem Vol. Sauerstoff mit Hilfe des hygroskopisch feuchten Platinmohrs zu rauchender Schwefelsäure zu verdichten.

Das Jahr 1846 bringt eine Verbesserung der Kontaktmasse, indem Thomas Jullion nach dem englischen Patent 11 425 an Stelle von reinem Platinschwamm platinierter Asbest verwendet.

Um eine weitere Kostenersparnis herbeizuführen, läßt es sich Richard Laming angelegen sein nach einer neuen und billigeren Kontaktmasse, wie es der Platinasbest ist, zu suchen, und findet eine solche in mit Braunstein überzogenem Bimsstein. Seine Erfindung ist

im englischen Patent 12 264 vom Jahre 1848 niedergelegt und wird folgendermaßen beschrieben: „Ich nehme Bimsstein (andere poröse Körper, welche durch den Prozeß, welchem sie unterworfen werden, nicht zerstört werden, können mit mehr oder weniger Erfolg gleichfalls verwendet werden), und ich koche ihn in konzentrierter Schwefelsäure; die Säure wird dann abgezogen und der Bimsstein mit wenig Wasser benetzt, welches Ammoniak enthält, und zwar ungefähr 20%. Dann wird der Bimsstein getrocknet und mit ungefähr 1% Mangansuperoxyd in eine Retorte gebracht, welche dann geschlossen und nach und nach auf 600° F. erhitzt wird. Dann lasse ich ohne Zutritt atmosphärischer Luft zum präparierten Bimsstein abkühlen. Andere Arten der Zubereitung des Bimssteins oder anderer poröser Körper mögen mit mehr oder weniger Erfolg ebenfalls verwendet werden, z. B. mag er in Schwefelsäure gekocht werden und dann entweder in Salpetersäure oder in die Lösung eines alkalischen Nitrats gebracht werden, oder er mag gekocht oder einfach benetzt werden mit einem Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure, aber nach meinen Beobachtungen ist der erst beschriebene Weg der beste.“

Einige Jahre später, 1852 betritt Wöhler einen ähnlichen Weg, wie ihn Richard Lamnig in obiger Patentschrift eingeschlagen hat, und schlägt Eisenoxyd, Kupferoxyd, Chromoxyd als geeignete Kontaktsubstanzen für die Umwandlung von schwefliger Säure in Schwefelsäure vor. Als besonders geeignet soll sich ein Gemisch von Chromoxyd-Kupferoxyd erwiesen haben.

Wöhler berichtet über seine Resultate (Ann. chem. Pharm. 81, 255) wie folgt: „Ich veranlaßte Herrn Mahla über die Einwirkung eines Gemenges von schwefliger Säure und Sauerstoffgas Versuche anzustellen in der Art, daß über das in einem Glasrohr bis zum schwachen Glühen erhitzte Oxyd ein getrocknetes Gemenge von ungefähr zwei Volumen schwefligsaurem Gas und einem Volumen Sauerstoffgas oder auch von atmosphärischer Luft geleitet wurde“.

1. „Kupferoxyd, Eisenoxyd, Chromoxyd, jedes für sich angewendet, veranlaßten sogleich die Bildung dicker, weißer Nebel von Schwefelsäure. Ganz besonders kräftig wirkte ein durch Fällung bereitetes Gemenge von Kupferoxyd und Chromoxyd. Eine und dieselbe Menge Oxyd scheint hierbei unbegrenzte Mengen der Gase in Schwefelsäure verwandeln zu können. Die Schwefelsäurebildung geht so leicht und in solcher Menge vor sich, daß es aussieht, als müsse man von diesem Verhalten praktische Anwendung machen können“.

2. „Kupferoxyd und Eisenoxyd, ohne Sauerstoffgas, in schwefligsaurem Gas erhitzt, werden das erstere zu rotem, das letztere zu schwarzem Oxyd-Oxydul reduziert unter Bildung von Schwefelsäuredämpfen, die aber zu erscheinen aufhören, sobald die Reduktion beendet ist.“

3. „Chromoxyd, ohne Sauerstoffgas in schwefligsaurem Gas erhitzt, bleibt unverändert, es bildet sich keine Spur von Schwefelsäure“.

4. „Metallisches Kupfer, in Schwammform über Quecksilber in ein Gemenge von zwei Volumen schwefligsaurem Gas und ein Volumen Sauerstoff gebracht, übt bei gewöhnlicher Temperatur selbst

im Verlauf mehrerer Tage keine Wirkung auf das Gasgemenge aus. Erhitzt man aber den Kupferschwamm darin, so bilden sich Dämpfe von Schwefelsäure, jedoch nicht eher als bis das Kupfer an der Oberfläche in Oxyd verwandelt ist“.

5. „Kautische Kalkerde, in dem Gasgemenge erhitzt, wird lebhaft glühend und verwandelt sich in schwefelsaures Salz ohne Bildung von freier Schwefelsäure“.

6. „Wasserdampf mit dem Gasgemenge durch ein schwach glühendes Rohr geleitet, veranlaßt nicht die Bildung von Schwefelsäurehydrat“.

7. „Platinblech, poliert und durch Behandeln mit heißer Schwefelsäure von Alkali und Wasser vollkommen gereinigt, wirkt auf das trockene Gasgemenge wie Platinschwamm, es veranlaßt noch weit unter der Glühhitze mit großer Leichtigkeit die Bildung von wasserfreier Schwefelsäure, ohne die geringste sichtbare Änderung seiner Oberfläche. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt es nicht“.

Genau besehen waren allerdings diese Vorschläge, an Stelle von fein verteiltem Platin die Oxyde unedler Metalle zu verwenden, auch nicht mehr neu.

Denn schon im Jahre 1807 schreibt Gay-Lussac (Gilberts Ann. 27, 95). „Da sich beim Rösten der Schwefelmetalle schwefelsaure Metalloxyde bilden, die aber bei einer höhern Hitze sich wieder zersetzen, so wird die Verwandlung von Schwefelmetallen durch Röstung in schwefelsaure für die am leichtesten vorzustatten gehen, deren schwefelsaure Verbindung am schwersten durch Hitze zu zersetzen ist.“ — S. 96: „Daß sich Schwefelsäure beim Rösten bildet, ist nicht etwas den Schwefelmetallen eigenes, es findet auf eine noch weit ausgezeichnetere Art beim Rösten der Schwefelalkalien statt.“ — S. 111: „Alle neutralen oder übersauren schwefelsauren Verbindungen, welche ihre Säure in einer kleineren Temperatur fahren lassen, als die, in welcher die Schwefelsäure zerlegt wird, zersetzen sich, ohne Sauerstoffgas oder schweflige Säure zu geben. Alle dagegen, welche die Säure so stark zurückhalten, daß sie von ihr nichts eher als in jener Hitze oder in höheren Hitze-graden entweichen lassen, würden bei der Zersetzung nichts als Sauerstoffgas und schwefligsaures Gas geben. Da aber in einer Verbindung nicht alle Teilchen mit gleicher Kraft zurückgehalten werden, so werden viele schwefelsaure Verbindungen sich zugleich auf die erste und auf die zweite Art verhalten und sowohl Schwefelsäure als Sauerstoffgas und schweflige Säure geben.“

In der neueren Literatur ist angegeben, daß Feuchtigkeit der schwefligsauren Gase beispielsweise Eisenoxydkontaktmasse „vergifte.“ Auch für diese „Vergiftung“ finden sich schon in der älteren Literatur hinweisende Angaben. So schreibt Th. Scheerer (Poggendorffs Ann. 93, 449, 1854). „Daß Eisenoxydul und Eisenoxyd-oxydul, mit konzentrierter Schwefelsäure gekocht, sich unter Entwicklung von schwefliger Säure in Eisenoxyd umwandelt.“ „Ich überzeugte mich mich später, daß auch Eisenoxydulsalze, ja selbst Eisenvitriol durch längeres Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure, letztere unter Eisenoxyd-bildung zu schwefliger Säure reduzieren, so paradox es namentlich erscheint, daß Eisenvitriol, also

bereits mit Schwefelsäure zu einem neutralen Salz verbundenes Eisenoxydul unter diesen Umständen die Schwefelsäure zersetzt und sich dabei in eine schwächere Base in Eisenoxyd umwandelt.“

Die Notwendigkeit, trockene Gase durch den Eisenoxydkontakt (wie er heute vom Verein chemischer Fabriken in Mannheim verwendet wird) zu leiten, ist somit durch die eben zitierte Arbeit und die Arbeit Wöhler's genau gekennzeichnet, denn zersetzt sich hydratisiertes SO_3 schon beim Kochen mit Eisensalzen, so wird diese Erscheinung bei den höheren Temperaturen des Umsetzungskontaktes noch viel stärker eintreten. Daß aber dort primär das Eisenoxyd durch die schwefligsauren Gase intermediär zu Eisenoxydul oder Eisenoxydoxydul reduziert wird, bedarf wohl kaum einer weiteren Erörterung.

Über die Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Kaliumchlorat bei Gegenwart von Kaliumjodid bzw. -bromid und die quantitative Bestimmung von Chlorat.

Mitteilung aus dem chemisch-technologischen Laboratorium der deutschen Technischen Hochschule zu Brunn.

Von HUGO DITZ.

(Eingeg. d. 13./6. 1905.)

Gelegentlich meiner Arbeiten über die Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks¹⁾ ergab sich für mich die Notwendigkeit, über eine rasch und bequem durchführbare Methode zur Bestimmung von Chlorat, speziell in durch Einwirkung von Wärme mehr oder weniger zersetztem Chlorkalk zu verfügen. Da die aus der Literatur bekannten Methoden zur Bestimmung von Chlorat speziell bei gleichzeitigem Vorhandensein von Hypochlorit, wie in der nachstehend genannten Arbeit genauer dargelegt wird, teilweise mit gewissen Fehlerquellen behaftet, teilweise bei ihrer Durchführung mit gewissen Unbequemlichkeiten verbunden waren, ging ich daran, gemeinschaftlich mit H. Knöpfelmacher²⁾ eine neue Methode auszuarbeiten. Wir stellten uns zunächst die Aufgabe, zu ermitteln, ob und unter welchen Umständen die Zersetzung des Chlorats mittels Kaliumjodid und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ verläuft. Da wir nach Durchführung einer großen Reihe von Versuchen, auf welche ich später noch zurückkomme, sahen, daß die Benutzung dieser Reaktion zur Bestimmung von Chlorat wegen der hierbei auftretenden Nebenreaktionen, wenn überhaupt, so doch nur mit Einhaltung verschiedener, die Methode zu sehr komplizierenden Verhält-

nisse benutzt werden könnte, bestraten wir einen anderen Weg, der uns zum gewünschten Ziele führte. Wir verwendeten dabei statt Jodkalium Bromkalium und Salzsäure zur Reduktion, von dem Gedanken ausgehend, daß zum Unterschiede von der Jodwasserstoffsäure die Bromwasserstoffsäure in wässriger Lösung durch freien Sauerstoff ebenso wenig wie Chlorwasserstoff oxydiert wird, demnach die bei Verwendung von Jodkalium eintretenden Nebenreaktionen vermieden werden. Nach vollendeter Reaktion und der nötigen Verdünnung mit Wasser ließen wir das freigewordene Brom aus Jodkalium die äquivalente Menge Jod ausscheiden und bestimmten dieses durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Das Verfahren wird in einem aus Glas gefertigten Apparat durchgeführt, bei welchem die beim Eintritt von Flüssigkeiten durch den Tropftrichter mit der austretenden Luft entweichenden Bromdämpfe in einem angeschmolzenen Absorptionsgefäß durch Jodkaliumlösung unter Abscheidung von Jod absorbiert werden. Schon damals stellten wir fest, daß der vollständige Reaktionsverlauf schon nach kürzerer Zeit als in einer Stunde stattfindet, blieben aber zunächst um eventuelle Konzentrationsverschiedenheiten, wie sie sich bei Anwendung der Methode immerhin ergeben können, Rechnung zu tragen, zunächst bei der Einwirkungszeit von einer Stunde. Das Verfahren erwies sich als anwendbar, um Chlorat als solches und in Gemischen mit Hypochlorit quantitativ zu bestimmen, und wurde in der angegebenen Form auch von Lunge²⁾ für die Untersuchung von elektrolytischen Bleichlaugen angegeben.

Bei weiterem Studium des Reaktionsverlaufs gelang es mir später³⁾ das Verfahren durch Herabsetzung der Reaktionsdauer noch zu vereinfachen, und ich empfahl dasselbe mit einer teilweise abgeänderten Form des Apparats sowohl zur Bestimmung des Chlorats in den elektrolytischen Bleichlaugen als auch in den Laugen aus den Absorptionsgefäßen bei der Darstellung des Kaliumchlorats. Das so modifizierte Verfahren wird in der Weise durchgeführt, daß 25 ccm der Chloratlauge (enthaltend ca. 0,1 g Chlorat, berechnet auf KClO_3) mit 10 ccm einer 10%igen Bromkaliumlösung in die Flasche des Apparats gebracht und, nachdem das Absorptionsgefäß bis zu $\frac{2}{3}$ der Höhe mit 5%iger Jodkaliumlösung beschickt worden war, die notwendige Salzsäuremenge (50 ccm) zufließen gelassen wird. Das Absorptionsgefäß wird nun mit dem Glasstöpsel verschlossen, und nach 5 Minuten langem Stehenlassen werden durch den Tropftrichter 500—600 ccm destilliertes Wasser und hierauf ca. 20 ccm der 5%igen Jodkaliumlösung mit mäßiger Geschwindigkeit zulaufen gelassen. Es wird kräftig umgeschüttelt, der Inhalt des Absorptionsgefäßes in die Flasche gedrückt, ersteres nachgewaschen, der Aufsatz nach sorgfältigem Abspülen durch den Glasstöpsel ersetzt

¹⁾ H. Ditz, Chem.-Ztg. **22**, 7 (1898); diese Z. **14**, 3, 25, 49, 105 (1901); **15**, 749 (1902).

²⁾ H. Ditz und H. Knöpfelmacher, diese Z. **12**, 1195, 1217 (1899); Lunge, Taschenbuch für Sodafabrikation, 3. Aufl. 1900, S. 216; Classen-Cloeren, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie **2**, 370—372 (1903).

³⁾ H. Ditz, Chem.-Ztg. **25**, 727 (1901); Classen-Cloeren, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie, S. 372—373; Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 2. Aufl. **1**, 519—520 (1904).