

Bedürfnis der Praxis Rechnung zu tragen, etwas Kalk. Dann wurden die Stammküpen in die Färbeküpen übergehebert oder übergegossen. Es ist für die erzielte Ausbeute ziemlich gleichgültig, ob man

übergießt oder überhebert. Die Stammküpen wurden mit desoxydiertem Wasser nachgewaschen. Nach gründlicher Durchmischung der Färbeküpen fand die Analyse statt. Resultate:

Tabelle III.

(Dauer der Verküpfung 1 Std., Temp. ca. 60°, dann mehrstündigtes Abkühlen unter gelegentlichem Röhren.)

Nr.	In-digo g	Eisen-vitriol g	NaOH g	Indigo : Fe(OH) ₄ : freiem NaOH	Vol. d. Stamm-Küpe ccm	Analysiert ccm	Darin g	Aus-beute %	$\frac{(\text{H}_2\text{O})_2}{(\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O})}$	CaO g	Vol. d. Färbe-küpe ccm	Anal. ccm	Darin g	Aus-beute %
1	5	21	12,2	1 : 4 : 8	640	10	0,0688	88,0	20	20	1000	25	0,0938	75,0
2	3	19,1	9,2	1 : 6 : 8	353	25	0,1656	77,9	25	12,4	1000	50	0,1040	73,4
3	3	19,1	9,2	1 : 6 : 8	350	25	0,1808	84,4	25	12,4	1000	50	0,1096	77,7
4	3	19,1	9,2	1 : 6 : 8	357	25	0,1750	83,3	25	12,4	1000	50	0,1080	76,6
5	3	19,1	9,2	1 : 6 : 8	350	25	0,2148	100,2 (?)	25	12,4	1000	50	0,1094	78,6
6	3	19,1	9,2	1 : 6 : 8	356	25	0,1720	81,6	25	12,4	1000	50	0,1136	80,3

Es zeigt sich, daß die Stammküpen durch das Überfüllen in die Färbeküpen geringe Verluste erleiden, trotzdem nur mit desoxydiertem Wasser gearbeitet wurde. Diese Verluste stehen nicht etwa mit der Umwandlung von Indigweißcalcium in Indigweißcalcium in Zusammenhang. Denn als Stammküpe 18 (Tabelle II) in reines Wasser, ohne Zusatz von Calciumacetat, übergehebert und auf 1000 ccm verdünnt wurde, sank ebenfalls der Gehalt (0,1106 in 50 ccm entsprechend 78,3% gegen 83,8% der Stammküpe).

Die Ausbeuten der Stammküpen sind bei Tabelle III ebenso wie in Tabelle II befriedigende. Bei Küpe 5 (Tabelle III) war der Umsatz der Analyse nach quantitativ. Da dieses Resultat aber nie wieder erreicht wurde, so nehmen wir ein analytisches Versehen an.

Die Ausbeuten der Färbeküpen in Tabelle III sind nicht unerheblich besser als die der Kalkküpen in Tabelle I. Ferner verläuft die Verküpfung rasch und regelmäßig, was bei der Kalkküpe nicht der Fall ist. Die Ursache dürfte hauptsächlich die sein, daß die mechanische Behinderung der Reaktion zwischen Ferrohydroxyd und Indigo durch den Kalkschlamm wegfällt. Wir glauben daher, das neue Verfahren für die Praxis empfehlen zu können.

Studien über den Eisenoxydkontaktprozeß.

Mitteilung aus dem Chem. Institut der technischen Hochschule Darmstadt.

Von GUSTAY KEPPELER.

(Eingeg. d. 27./12. 1907).

Vor einigen Jahren habe ich in einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ meine Anschauungen über den Schwefelsäurekontaktprozeß dargelegt und dabei auf die besonderen Eigenschaften des Eisenoxyds aufmerksam gemacht. Auf Grund der damaligen Vorversuche habe ich auch die Leitlinien gezogen, nach denen die experimentelle Behandlung des Themas erfolgen sollte. Mit einigen Mitarbeitern²⁾ ist

¹⁾ Diese Z. 15, 809 (1902).

²⁾ An der Bearbeitung des vorliegenden Themas nahmen weitgehenden Anteil die Herren J e a n d' A n s , I v a r S u n d e l l und F r a n z K a i s e r , für deren erfolgreiche Unterstützung ich auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

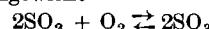
es mir seitdem gelungen, ein umfangreiches Material zu gewinnen, das gestattet, dem Eisenoxydkontaktprozeß im Lichte der Gleichgewichtslehre eine exakte Behandlung anzudeihen zu lassen. Es wurde mit den Versuchen auch die Absicht verbunden, das Wesen der Eisenoxydkatalyse aufzuklären. Wenn diese Aufklärung auch nicht in erschöpfender Weise erhalten werden konnte, so dürfte doch die Mitteilung der betreffenden Versuche einem Interesse begegnen. Im Anschluß an diese Versuche wurde dann noch die für die technische Durchführung des Verfahrens so wichtige Arsenaufnahme im Pyritabbrand studiert.

I. TEIL.

Der Eisenoxydkontaktprozeß im Lichte der Gleichgewichtslehre.

Kapitel 1. Das Dissoziationsgleichgewicht des Anhydrids.

Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, daß das Gleichgewicht



überall da die maßgebende Rolle spielt, wo Schwefelsäureanhydrid bei erhöhten Temperaturen entsteht. Die Kontaktsubstanz, der Katalysator kann keine Verschiebung dieses Gleichgewichtes verursachen. Das Gleichgewicht steht unabänderlich fest für eine gegebene Temperatur. Der Katalysator verändert nur die Geschwindigkeit der Reaktion, die die Einstellung des Gleichgewichts herbeiführt. Er kann zwar, wie wir sehen werden, die Konzentration eines Bestandteiles des Gasgemisches und damit die Konzentrationsverhältnisse des Gemisches verändern. Aber das aus den so gegebenen Konzentrationsverhältnissen sich einstellende Gleichgewicht, das durch die Gleichgewichtskonstanten ausgedrückt wird, findet durch den Wechsel des Katalysators keine Veränderung. Solange die Temperatur konstant gehalten wird, muß der Ausdruck:

$$\frac{\text{C}_2\text{SO}_3 \times \text{CO}_2}{\text{C}_2\text{SO}_3} =$$

konstant sein, einerlei, über welchem Katalysator der Endzustand erreicht wird. Demgemäß wird das genannte Gleichgewicht für die Betrachtung eines jeden Schwefelsäurekontaktprozesses von

grundlegender Bedeutung sein. Es sei darum gestattet, das Wesentliche über dies Gleichgewicht den weiteren Mitteilungen voranzustellen.

Über das Gleichgewicht der Schwefelsäure-anhydriddissoziation liegt ein umfangreiches Material vor. Die Konstanten lassen sich aus den Zahlen, die R. Knietsch in seinem berühmten Vortrag³⁾ gab, berechnen. Eine direkte Bestimmung hat Bodländer⁴⁾ unternommen. Neue Versuche von Knietsch⁵⁾ sind noch wertvoller. Sie beschränken sich aber auf bestimmte Konzentrationsverhältnisse, bei denen die Ausbeuten selbst bei höheren Temperaturen nur wenig durch die Dissoziation des SO₃ beschränkt werden. Die exaktesten Bestimmungen stammen von Max Bodenstein⁶⁾. Die Konstanten, die er bei bestimmter Temperatur für die verschiedensten Konzentrationen gefunden hat, zeigen unter sich vorzügliche Übereinstimmung. Auch mit den neueren Knietsch'schen Werten stimmen sie praktisch vollkommen überein, ferner kommen die für die Änderung des Wertes mit der Temperatur theoretisch gegebenen Gesetzmäßigkeiten in Bodenstein's Zahlen überraschend klar zum Ausdruck. Die aus seinen Konstanten berechneten Reaktionswärmen schließen sich sehr schön der von Berthelot für gewöhnliche Temperatur bestimmten Größe an, und die Berechnung der spezifischen Wärme des Anhydrids ergibt einen durchaus wahrscheinlichen Wert.

Um einen Überblick über die verschiedenen Messungen zu geben, sind die Zahlen in folgender Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Konstanten nach				
Temperatur	Knietsch alt	Knietsch neu	Bodenstein ⁷⁾	Bodenstein
500	0,00000297	0,0000065		0,0000054
553			0,000026	
600	0,000063	0,000162		0,00013
610			0,000125	
656			0,000530	
700	0,000527	0,00232		0,0019
800	0,003631			0,016

Zur Erleichterung des Vergleiches sind die Zahlen der Tabelle noch graphisch in Fig. 1 aufgetragen. Die Übereinstimmung der Zahlen Bodenstein's und der neueren Daten von Knietsch ist augenscheinlich, besonders wenn man den Unterschied in der Temperatur für eine gegebene Konstante betrachtet. Die Konstante 0,0006 entspricht bei Knietsch einer Temperatur von 647°, bei Bodenstein 652°. Die Differenz ist also nur 5°, das sind 0,8%. Dieser Unterschied ist nicht viel größer, als der mögliche Ablesungsfehler bei den üblichen Instrumenten. Die Übereinstimmung ist also eine ganz vorzügliche. Bei der Beurteilung der

³⁾ Berl. Berichte 1900, 4069.

⁴⁾ Z. f. Elektrochem. 1903, 559 u. 787.

⁵⁾ Internat. Chem. Kongreß 1903.

⁶⁾ Max Bodenstein und Wilhelm Pohl, Gleichgewichtsmessungen an der Kontakt-schwefelsäure, Z. f. Elektrochem. 1905, 373.

⁷⁾ Die Bodländer'schen Zahlen zeigen einen ganz anderen Gang, als die der übrigen Experimentatoren (siehe auch graph. Darstellung). Es ist deshalb unterlassen sie auf die gleichen Temp. umzurechnen.

Genauigkeit derartiger Messungen darf nie vergessen werden, daß die Änderungen des Gleichgewichts schon bei geringen Temperaturdifferenzen ganz beträchtlich sind, daß also das Gleichgewicht selbst sozusagen ein viel empfindlicheres Thermometer darstellt, als es die üblichen Meßinstrumente sind. Dazu kommt die Schwierigkeit, die Temperatur des Ofens an allen Punkten gleichmäßig und in engen Grenzen konstant zu halten. Im Lichte einer solchen Beurteilung erscheint das Anhydridgleichgewicht durch die Bodensteinschen Zahlen so genau festgestellt, wie man es bei unseren heutigen Mitteln überhaupt feststellen konnte, und damit ist die sichere Grundlage gegeben, auf der sich die Berechnung der unter den verschiedensten Bedingungen zu erzielenden Ausbeuten ergibt.

Diese wahren Gleichgewichtskonstanten, deren Werte in die Tabelle I eingetragen sind, beziehen sich auf wirkliche Konzentrationen, d. h. Gramm-moleküle pro Liter. Für viele Zwecke genügt

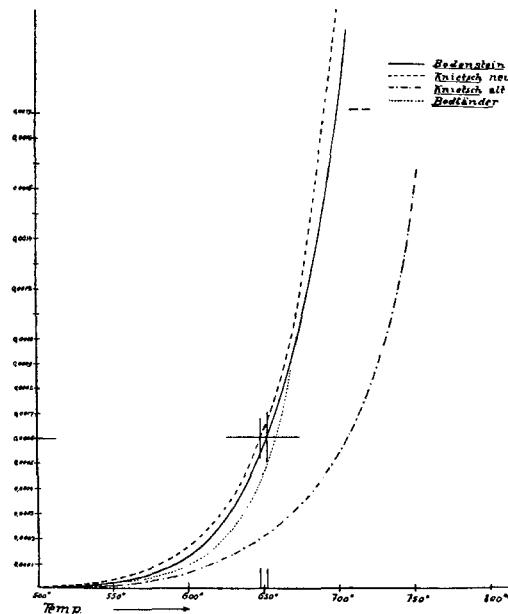


Fig. 1.
Gleichgewichtskonstanten für $K = \frac{C^a SO_2 \times C O_2}{C^a SO_3}$

Konstante, wie sie mit Hilfe der Partialdrücke berechnet ist. Es sind dann bei solcher Rechnungsweise wohl die Konzentrationsverhältnisse die richtigen, aber man berücksichtigt nicht die Änderung der Gesamtkonzentration infolge der Temperatur. Konstanten, die auf diese Weise das Gleichgewicht ausdrücken, sind besonders bequem, wenn wir die Zusammensetzung des Gases in Prozenten kennen. Enthält ein bei gegebener Temperatur im Gleichgewicht befindliches Gasgemisch a% SO₂, b% SO₃ und c% O₂, so ergibt sich diese „relative Gleichgewichtskonstante K“, wie wir sie nennen wollen, wie folgt:

$$\frac{a^2 \times c}{b^2 \times 100} = K.$$

Für normalen Barometerstand ist K mit dem wahren k durch folgende Gleichung

$$K = 0,0821 T \times k$$

worin T die absolute Temperatur ist, verbunden. Mit jener Gleichung läßt sich auch die Ausbeute bei gegebenem Röstgas einfacher rechnen. Enthält ein Röstgas m% SO₂, n% O₂, und sind von den m% SO₂ x% in SO₃ beim Gleichgewicht umgewandelt, so sind damit $\frac{x}{2}\%$ O₂ verschwunden, das

Gesamtvolumen ist ebenfalls um $\frac{x}{2}$ gefallen. Das Gleichgewicht stellt sich dann wie folgt dar:

$$\frac{(m-x)^2 \times \left(n - \frac{x}{2}\right)}{x^2 \times \left(100 - \frac{x}{2}\right)} = K.$$

In dieser Gleichung ist nur x unbekannt. Ihre Auflösung ergibt x und damit die Ausbeute in Prozenten: $\frac{x}{m} \cdot 100$. Da diese Konstanten manchmal von Wert sind, insbesondere unseren eigenen Rechnungen zugrunde gelegt sind, seien sie in folgender Tabelle 2 mitgeteilt.

Tabelle 2.

Temp.	K	Temp.	K
430	$1,859 \times 10^{-5}$	640	$3,336 \times 10^{-2}$
460	$7,041 \times 10^{-5}$	652	$4,443 \times 10^{-2}$
470	$1,098 \times 10^{-4}$	680	$8,763 \times 10^{-2}$
490	$2,424 \times 10^{-4}$	700	$1,518 \times 10^{-1}$
500	$3,427 \times 10^{-4}$	727	$2,906 \times 10^{-1}$
528	$1,019 \times 10^{-3}$	789	1,108
560	$3,023 \times 10^{-3}$	800	1,410
579	$5,281 \times 10^{-3}$	832	2,540
600	$9,316 \times 10^{-3}$	897	7,839
627	$2,335 \times 10^{-2}$	900	8,186

Wir wollen nun auf das Verfahren näher eingehen, dessen spezieller Behandlung die vorliegende Mitteilung gilt. Bekanntlich vereinigen sich Schwefeldioxyd und Sauerstoff auch in Gegenwart eines Katalysators bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder nur langsam. Die Temperaturen, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch brauchbare Größen annimmt, liegen jenseits von 400°, wo, wie unsere Tabelle 2 zeigt, die Konstante des Gleichgewichts $2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ eine endliche Größe hat, also die Dissoziation des Anhydrids meßbar wird. Bei den technisch angewandten Temperaturen handelt es sich also nicht um eine restlose Umsetzung des Dioxyds in Anhydrid, vielmehr führen wir die Einstellung des Gleichgewichtszustandes herbei, der bei der Temperatur des Katalysators aus der Zusammensetzung des Röstgases resultiert, und diesen Gleichgewichtszustand können wir, wie oben gezeigt, rechnerisch ermitteln.

Das hier zu besprechende Verfahren führt nun diese Gleichgewichtseinstellung zweimal herbei, einmal über Eisenoxyd und dann nach Entfernung des entstandenen SO₃ über Platin. Wir haben deshalb beide Vorgänge zu betrachten und werden dabei Gelegenheit haben, die Vorteile kennen zu lernen, die mit dieser „zweistufigen“ Arbeitsweise verbunden sind. Für die Betrachtung der ersten Stufe müssen wir die Einwirkung des Anhydrids auf das Eisenoxyd zunächst außer acht lassen. Wir wollen es hier darum als vollkommen indifferent gegenüber SO₃ betrachten.

Eine technisch wichtige Röstgaskonzentration ist die mit 7% SO₂. Als Grenzfall sei ein Röstgas mit hohem Sauerstoffgehalt genommen: 7% SO₂; 14,5% O₂; 78,5% N₂. Bei vollkommenem Umsatz ergäbe dieses Röstgas ein Gas von folgender Zusammensetzung: 7,33% SO₃; 10,47% O₂; 82,20% N₂. Je heißer nun der Kontaktapparat geht, um so weniger wird die genannte Zusammensetzung erreicht, um so mehr bleibt Schwefeldioxyd im abgehenden Gase zurück. Diese Abhängigkeit der Zusammensetzung des abgehenden Gases von der Temperatur, bei der es entsteht, und die entsprechende Ausbeute zeigt Tabelle 3, die ohne weiteres klar sein dürfte.

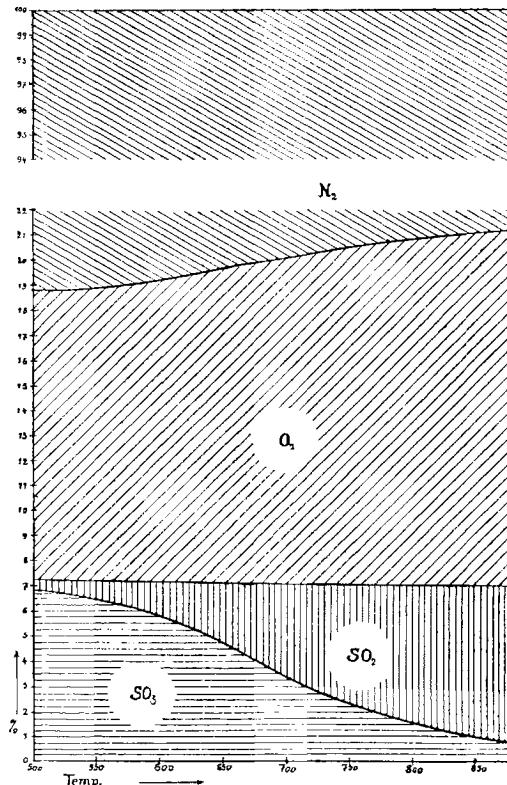


Fig. 2.
Zusammensetzung des Endgases aus einem Röstgas mit 78,4% N₂, 14,6% O₂, 7,33% SO₃.

Tabelle 3.

Abhängigkeit der Zusammensetzung des aus dem Kontaktapparat treitenden Gases von der Temperatur:

Temperatur	500	600	650	700	800	900
SO ₂ . . .	0,37	1,4	2,5	3,7	5,4	6,37
SO ₃ . . .	6,86	5,8	4,7	3,4	1,6	0,65
O ₂ . . .	11,56	12,0	12,5	13,0	13,8	14,22
N ₂ . . .	81,21	80,8	80,3	79,9	79,2	78,76

Ausbeute in % 94,9 80,0 64,5 48,0 23,5 9,30

Diese Resultate sind zur weiteren Veranschaulichung noch graphisch dargestellt, in der Weise, daß auf der Abszisse die Temperatur, auf der Ordinate der prozentische Gehalt der einzelnen Bestandteile übereinander, stets in der Reihenfolge SO₃, SO₂, O₂, N₂ von unten beginnend aufgetragen ist

(Fig. 2). Man sieht hier deutlich, wie die Felder des Schwefeldioxyds und des Sauerstoffs sich mit steigender Temperatur auf Kosten des Anhydrids verbreitern.

Für ein Röstgas von folgender Zusammensetzung: 7% SO₂, 10% O₂, 83% N₂ hat Bodenstein die Ausbeuteberechnung mitgeteilt. Nach diesen Ausbeutezahlen ergibt sich die Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Temperatur in folgender analog Tabelle 3 angeordneten Tabelle 4.

Der Vergleich von Tab. 3 und Tab. 4 zeigt, wie der Mehrgehalt vom Sauerstoff beim Gas der Tab. 3 die Ausbeute günstig beeinflußt. Ein solcher Einfluß zeigt sich natürlich auch, wenn wir mit Luft verdünnen und auf diese Weise die Sauerstoff-

konzentration erhöhen. Allerdings fällt er nicht so sehr ins Gewicht, weil gleichzeitig der verdünnende Stickstoff die Ausbeute herabdrückt. Für das Gas

Tabelle 4.

Temperatur	500	600	700	800	900
SO ₂	0,48	1,92	4,09	5,61	6,35
SO ₃	6,76	5,15	3,02	1,45	0,69
O ₂	6,95	7,63	8,64	9,35	9,71
N ₂	85,81	85,30	84,25	83,59	83,25
Ausbeute in %	93,4	73,3	42,5	20,5	9,8

der Tab. 4 seien die Ausbeuten, deren wir später noch bedürfen, für zwei weitere Verdünnungen mit Luft nach Bodenstein angegeben:

Tabelle 5.

Zusammensetzung	Ausbeute in %				
	500°	600°	700°	800°	
100 Teile Röstgas + 75 Teile Luft	14,6%O ₂	81,4%N ₂	94,9	78,3	48,1
100 „ Röstgas + 250 „ Luft	18%O ₂	80%N ₂	95,6	80,5	51,3
					24,2
					26,2

Aus allen diesen Zahlen geht hervor, daß bei 600—700° die Ausbeuten schon recht stark durch die Dissoziation beeinflußt werden. Beim größten Sauerstoffüberschuß beträgt der Umsatz bei 600° immer nur 80,5% des angewandten SO₂. Das Eisenoxydverfahren ist aber zu so hohen Temperaturen gezwungen, und daraus ergibt sich die Notwendigkeit, den Rest des SO₂ in einer „zweiten Stufe“ umzusetzen.

Hier machen sich nun mehrere Einflüsse, die den Umsatz begünstigen, geltend. Da auf 1 Vol. SO₂ nur 1/2 Vol. O₂ bei der SO₃-Bildung verschwindet, wirkt der Vorgang der ersten Stufe sozusagen wie eine Sauerstoffanreicherung, und nachdem das gebildete SO₃ entfernt ist, stellt sich in dieser zweiten Stufe ein Gleichgewicht ein, das zugunsten der SO₃-Bildung verschoben ist.

Wir sehen in Tabelle 3, daß das dort angewandte Gas bei 650° eine Ausbeute von 64,5%

oder rund 65% liefert. Von 7 ccm SO₂ werden 4,55 umgesetzt, während 2,45 unverändert bleiben. Desgleichen bleiben 12,23 ccm O₂. Leiten wir ein solches Gas wiederum bei 650° über einen Katalysator, so werden nochmals 63% des übergebliebenen Schwefeldioxyds umgesetzt, d. h. insgesamt $4,55 + (2,45 \times 0,63) = 8,09$ oder 87%. Durch diese Arbeit in zwei Stufen werden also bei 650° 87% Ausbeute erhalten, während in der ersten Stufe nur 64,5% erreicht werden können. Dieser Effekt wird aber noch erhöht, wenn man die zweite Stufe bei niedriger Temperatur durchführt. Geschieht dies bei 500°, so erhöht sich die Gesamtausbeute auf 98,2%; bei 450° gar auf 99,3%. In ganz ähnlicher Weise zeigt sich die Begünstigung der Ausbeute, wenn wir mit dem bei 700° erhaltenen Gas nach Entfernung des SO₃ bei verschiedenen Temperaturen arbeiten. Tab. 6 zeigt dies im Detail für beide Gasarten.

Tabelle 6.

Einfluß der zweistufigen Arbeit auf die Ausbeute in Prozenten.

Temperatur	450°	500°	600°	650°	700°	800°			
I. Ausbeute der ersten Stufe				94,9	80,0	64,5	48,0	23,3	
II a. Ausbeute der zweiten Stufe ausgehend vom bei 650° erhaltenen Gas				98,0	95,0	77,0	63,0	47,0	22,7
Gesamtausbeute von I. und II a. bei				99,3	98,2	91,8	87,0	81,1	72,4
II b. Ausbeute der zweiten Stufe ausgehend vom bei 700° erhaltenen Gas				98,0	94,9	78,2	63,2	47,8	
Gesamtausbeute von I. und II b.				99,0	98,8	88,7	81,0	73,0	
Die Abgase von II b. enthalten noch SO ₂ in %				0,08	0,20	0,85	1,43	2,0	

Diese Tab. 6 zeigt den Nutzen der zweistufigen Arbeit deutlich. Es gelingt bei 500°, mag die erste Stufe bei 650 oder 700° durchgeführt worden sein, leicht, auf diese Weise höhere Ausbeuten zu erzielen, als bei 500° direkt auf einmal zu erhalten wären.

Wie weitgehend der Umsatz hier ist, zeigt auch die geringe SO₂-Konzentration in den abgehenden Gasen.

Bei der zweistufigen Arbeit hat man also den Vorteil, unbeschadet der Gesamtausbeute, die Temperatur in der ersten Stufe ziemlich hoch steigen lassen zu können. und hier beim Eisenoxydkontakt-

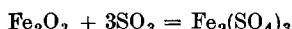
verfahren, wo die Eigenart des Kontaktes zu hohen Temperaturen zwingt, ist damit eine vorzügliche Lösung der Aufgabe, die restierenden Gase vollkommen umzusetzen, gegeben. Es kommt aber noch ein weiteres hinzu. Wir haben schon gesagt, daß der Vorgang im ersten Kontakt eine gewisse Anreicherung des Sauerstoffes herbeiführt, und daß dadurch die Ausbeute begünstigt werde. Man kann dann im zweiten Kontakt beruhigt etwas über 450° hinaufgehen, ohne weniger Ausbeute, als die besten direkten Verfahren, ohne auch nur eine bemerkenswerte Einbuße an Anhydrid zu erhalten. Weiter aber hat die durch den ersten Kontakt und das Aus-

waschen des SO_3 erzielte Verdünnung den Erfolg, daß man die Temperatur viel leichter konstant halten kann. Ein Gas mit 7% SO_2 enthält nach vollkommenem Umsatz, auf 1 g-Mol. SO_3 , 12,63 Mole ($\text{N}_2 + \text{O}_2$). Die auf 1 g-Mol. frei werdende Wärme von 22000 cal. verteilt sich auf diese. Würde keinerlei Wärmeverlust eintreten, so würde sich das Gas beim Umsatz um ca. 200° , also auf 700° erwärmen. Bei dem bei 650° im Eisenoxydkontakt erhaltenen Gas mit 2,45% SO_2 haben wir nach vollkommenem Umsatz 36,53 Mole ($\text{O}_2 + \text{N}_2$) auf 1 Mol. SO_3 . Die Reaktionswärme von 22000 cal. verteilt sich also hier auf eine viel größere Masse. Würde die Wärme vollkommen zusammengehalten, so führte der Umsatz eine Temperaturerhöhung um ca. 75° herbei, während wir bei direktem Umsatz 200° , also ungefähr das Dreifache erhalten. Da zudem, wie wir sahen, beim direkten Umsatz die gleiche Temperatursteigerung sich viel schädlicher geltend macht, und hier infolgedessen eine viel weitergehende Konstanz der Temperatur nötig ist, erscheint es ohne weiteres einleuchtend, daß diese Bedingung bei der zweistufigen Arbeit mit der geringeren Produktion an verfügbarer Wärme viel leichter zu erfüllen ist.

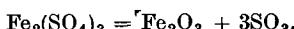
So zeigt sich, daß die Arbeit in zwei Stufen, zu der man beim Eisenoxydkontakt zunächst der Not gehorrend griff, in der Tat nicht zu unterschätzende Vorteile mit sich brachte, und es braucht kaum hinzugefügt zu werden, daß diese Vorteile sich immer erzielen lassen, auch wenn der erste Kontakt anderer Natur, also etwa Platins⁸⁾ ist.

Kapitel 2. Die Zersetzungsspannungen des wasserfreien Ferrisulfates⁹⁾.

Wir haben im vorhergehenden Kapitel die Annahme gemacht, daß eine Einwirkung des Anhydrids auf das Eisenoxyd, das als Kontakt dient, nicht stattfinde. Nun ist aber vorauszusehen, daß unter gewissen Bedingungen doch eine Bindung des Schwefelsäureanhydrids durch das Eisenoxyd stattfinden kann:



Ebenso kann natürlich Ferrisulfat, das in den Kontaktapparat gebracht wird, zersetzt werden:



Die Art dieser Zersetzung ist nun abhängig von der Temperatur. Bei einer bestimmten Temperatur wird das Anhydrid bestrebt sein, mit einer natürlichen festliegenden Spannung, der Zersetzungsspannung, sich vom Eisenoxyd zu trennen. Ist in dem Raum über dem Eisenoxyd bereits Schwefelsäureanhydrid in einer Konzentration vorhanden, die der genannten Spannung entspricht oder gar von höherer Konzentration, so ist eine Zersetzung

⁸⁾ Vgl. Brode, diese Z. 15, 1081 (1902); außerdem Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst, Eng. Pat. 2368 vom Jahr 1901.

⁹⁾ Die Methodik dieser und analoger Messungen und ihre Bearbeitung vom allgemeinen physikalisch-chemischen Standpunkt werden gemeinsam mit J. d'Ans, der sich in hervorragender Weise an diesen Untersuchungen beteiligt hat, an anderem Ort veröffentlicht werden.

des Ferrisulfates unmöglich. Ist aber bei gegebener Temperatur im Gas die der Zersetzungsspannung entsprechende Konzentration überschritten, so wird vom Eisenoxyd so lange SO_3 aus dem Gas aufgenommen werden, bis die Konzentration der Zersetzungsspannung entspricht. Wir sehen, die Kenntnis dieser Tensionen gibt uns genauen Aufschluß darüber, ob und wie das Eisenoxyd unter Veränderung der SO_3 -Konzentration im Gase einwirken kann.

Die vorliegenden Verhältnisse komplizieren sich aber noch etwas. Wohl ist die Zersetzungsspannung, der Partialdruck des SO_3 , der mit Fe_2O_3 sich im Gleichgewicht befindet, eine Konstante, nur von der Temperatur abhängig und für eine bestimmte Temperatur ein für allemal unveränderlich festliegend. Es kommt aber hinzu, daß das Anhydrid bei den in Frage stehenden Temperaturen nicht allein beständig ist, sondern sich wieder im Gleichgewicht mit seinen Dissoziationsprodukten SO_2 und O_2 befinden muß. Es gesellen sich zu dem Anhydrid, dessen Konzentration eben durch die Zersetzungsspannung des Ferrisulfates festgelegt ist, noch die Dissoziationsprodukte des SO_3 , die sich nach dem Schema



bilden. Ist in dem Raum über dem Sulfat kein SO_2 , so wird so lange SO_3 zersetzt, bis die Konzentrationen dem Gleichgewicht:

$$\frac{\text{C}^2_{\text{SO}_2} \times \text{C}_{\text{O}_2}}{\text{C}^2_{\text{SO}_3}} = k$$

entsprechen, wo k die im vorigen Kapitel kennen gelernte Konstante ist, während gleichzeitig das zersetzte SO_3 durch Abspaltung aus dem Sulfat ersetzt wird. C_{SO_4} ist nun als die Tension des Ferrisulfates festgelegt. Es sind darum in der Gleichung nur noch zwei Unbekannte. Legen wir eine davon fest, so wird auch die andere bestimmt. Wenn wir also z. B. mit bestimmter Sauerstoffkonzentration arbeiten, haben wir für eine bestimmte Temperatur eine ganz bestimmte Gaszusammensetzung, deren einzelne Bestandteile SO_3 , SO_2 , O_2 unter sich und mit Fe_2O_3 ; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ im Gleichgewicht sind.

Zur Bestimmung dieser Gleichgewichte haben wir eine Reihe von Versuchen unternommen. Die Messungen wurden in der Weise ausgeführt, daß man ein gemessenes Volumen Stickstoff oder Luft über Ferrisulfat sich bei einer bestimmten konstant gehaltenen Temperatur mit SO_3 , SO_2 , O_2 sättigen ließ und nun die aufgenommenen Mengen SO_3 und SO_2 bestimmte. Die titrimetrisch ermittelten Mengen lassen sich auf Volumina und diese auf die Versuchstemperatur umrechnen. Sind diese Volumina für SO_3 , SO_2 , O_2 , N_2 resp. V_{SO_3} , V_{SO_2} , V_{O_2} , V_{N_2} , so ist der Partialdruck des Anhydrids P , die SO_3 -Tension, wie wir auch sagen können:

$$P = \frac{V_{\text{SO}_3}}{V_{\text{SO}_3} + V_{\text{SO}_2} + V_{\text{O}_2} + V_{\text{N}_2}} \cdot b,$$

worin b den beim Versuch vorliegenden Barometerstand in mm Hg darstellt. In ganz analoger Weise ergeben sich die Partialdrücke der übrigen Gasbestandteile. Die Resultate dieser Messungen sind in Tab. 7 zusammengetragen.

Tabelle 7.
Zersetzungsspannungen des Ferrisulfats.

Nr.	Temperatur	1. Gefundene Tension		2. Aus der Summe $P_{SO_3} + P_{SO_2}$ mit K berechnete Werte		3. Aus der Kurve entnommene Werte	
		P_{SO_3}	P_{SO_2}	P_{SO_3}	P_{SO_2}	P_{SO_3}	P_{SO_2}
1.	638	14,8	21,6	14,84	21,86		
2.	638,5	14,17	20,4	13,72	20,83	(14,42)	(21,2)
3.	639	14,3	21,66	14,3	21,7		
4.	657	25,0	39,64	27,2	38,4	23,5	35,2
5.	658	21,8	41,7	26,0	37,6	24,0	36,2
6.	659	19,01	35,68	21,68	36,0	24,5	37,3
7.	668	29,2	42,76	28,6	43,5	31,2	47,3
8.	685	48,07	74,26	50,0	72,3	48,0	73,6
9.	690	41,84	83,93	55,0	80,25	54,0	83,6
10.	698	59,9	110,8	69,3	101,5	65,0	102,1
11.	710	90,9	138,2	92,7	136,0	86,3	137,1
12.	718	103,7	164,5	104,05	164,15	(104,15)	(166,4)
13.	718	104,6	168,2	110,0	163,0		
14.	721	116	184,2	122,0	182,2	111,6	178,2

Die Tabelle zeigt in der ersten Kolonne die Temperaturen, in der zweiten die zugehörigen SO_3 und SO_2 -Tensionen des Ferrisulfates in Millimetern Quecksilber, wie sie der Versuch ergab. Prüfen wir, inwieweit diese Werte die zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten erfüllen! Wir haben oben konstatiert, daß neben der SO_3 Tension SO_2 und O_2 im Gleichgewicht sein sollen. Nehmen wir das Mittel aus den drei ersten Versuchen der Tabelle:

Temp.	P_{SO_3}	P_{SO_2}
638,0	21,6	14,8
638,5	20,4	14,17
639,0	21,66	14,3
Mittel 638,5	21,2	SO_2 $14,42$ SO_3

Die Versuche wurden in reinem Stickstoff unternommen, es war also von vornherein kein Sauerstoff anwesend. Der Partialdruck des Sauerstoffs ist demgemäß, entsprechend der Gleichung $2SO_3 = 2SO_2 + O_2$, die Hälfte des Partialdrucks des SO_2 , also: $\frac{21,2}{2} = 10,6$. Nun muß sein:

$$\frac{P^2_{SO} \cdot P_{O_2}}{P^2_{SO_3}} = K \quad \frac{21,2^2 \cdot 10,6}{14,42^2 \cdot 760} = 3,00 \cdot 10^{-2}$$

Nach Tab. 2 entspricht diese Konstante bei Bodenstein einer Temperatur von 636° , während unser Versuchsdurchschnitt $638,5^\circ$ betrug.

Für 718° ergibt sich folgendes:

P_{SO_3}	P_{SO_2}
164,5	103,7
168,2	104,6
166,35	104,15

Die Konstante berechnet sich demnach zu:

$$\frac{166,4^2 \cdot 83,2}{104,2^2 \cdot 760} = 2,79 \cdot 10^{-1}$$

Die Konstante $2,79 \cdot 10^{-1}$ entspricht bei Bodenstein einer Temperatur von 725° . Unsere zwei Versuche wurden bei 718° durchgeführt. Es liegt also nur eine Differenz von 7° vor, was im Hinblick auf die Meßmethode als durchaus befriedigende Übereinstimmung angesehen werden kann.

Eine so vorzügliche, praktisch vollkommene Übereinstimmung ergab allerdings nicht jeder Versuch. Die Dissoziationsprodukte haben auf dem Wege zu den Absorptionsgefäßern Gelegenheit, sich wieder zu vereinigen, und führen so zu einem scheinbar höherem SO_3 -Gehalt. Bei anderen Versuchen fiel die SO_3 -Tension zu niedrig und dafür die SO_2 -Tension zu hoch aus. Um diese Schwankungen auszuschalten, kann man die Summe der erhaltenen SO_2 - und SO_3 -Tensionen nehmen und diese Summe mit Hilfe der Bodensteinischen Konstanten auf SO_2 und SO_3 verteilen. Auf diese Weise werden die Werte erhalten, die in Tab. 7 in der zweiten Kolonne eingetragen sind. Wir sind in der Lage, die Richtigkeit dieser Werte zu prüfen.

Nach Van't Hoff stellt sich die Abhängigkeit der Tension P von der Temperatur durch folgende Formel dar:

$$\ln P = -\frac{q}{2T} + C,$$

worin q die Dissoziationswärme, T die absolute Temperatur und C die Integrationskonstante bedeutet. Setzen wir für zwei Temperaturen, am besten die oben herausgegriffenen $638,5^\circ$ und 718° ($= 911,5$ und 991 abs.), die gefundenen Werte von P ein, so finden wir die Integrationskonstanten C zu $11,8626$ und die Dissoziationswärme q zu 44720 cal.

Die Dissoziationswärme 44720 bezieht sich auf 1 Mol. SO_3 , stellt also den Wärmebetrag dar, den wir zwischen 500 und 700° dem Ferrisulfat zuführen müssen, um 1 Mol. SO_3 abzuspalten. Die molekulare Zersetzungswärme des Ferrisulfates $Fe_2(SO_4)_3$ ist also im genannten Temperaturgebiet:

$$3 \times 44700 = 134100 \text{ cal.}$$

Eine Kontrolle dieser Zahl ist leider nicht möglich, da die entsprechenden calorimetrischen Daten nicht existieren.

Mit Hilfe der Van't Hoff'schen Gleichung und der Kenntnis von q und C können wir nun für jede Temperatur die SO_3 -Tension berechnen. Auf diese Weise sind die Zahlen in der dritten Kolonne der Tab. 7 erhalten worden. Um die Werte allgemeinerer Verwendung zugänglich zu machen, sind außerdem noch die Werte für eine regelmäßige Temperaturskala berechnet, und zwar wurden gefunden:

Tabelle 8.

Temp.	SO_3 -Tension mm Hg
550	1,0
575	2,3
600	4,9
625	10,0
650	19,7
675	37,4
700	68,5
725	122,1

Der Vergleich mit diesen Werten geschieht am besten graphisch, indem man die Zahlen zur Konstruktion einer Kurve benutzt, die die Abhängigkeit der Tension von der Temperatur zeigt, wie in Fig. 3. In die Tafel sind gleichzeitig die direkt im Versuche gefundenen Werte eingetragen und durch Kreise kennzeichnet gemacht. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den Werten

der Kurve eine recht gute. Die Abweichung ist oft nur wenige Grade für dieselbe Größe der Tension, nirgends aber höher als 8°.

Die Werte nun, die in Kolonne 2 der Tab. 7 mitgeteilt und in der Weise gefunden sind, daß man die im Experiment erhaltene Summe von SO_3 und SO_2 mit Hilfe der Bodenstein'schen Konstanten auf SO_3 und SO_2 verteilt hat, zeigen eine noch bessere Übereinstimmung. Hier ist die maximale Abweichung 5°. Diese korrigierten Werte sind in der Zeichnung durch Kreuzchen angedeutet.

In genau derselben Weise läßt sich mit Hilfe der Van't Hoff'schen Gleichung für die SO_2 -

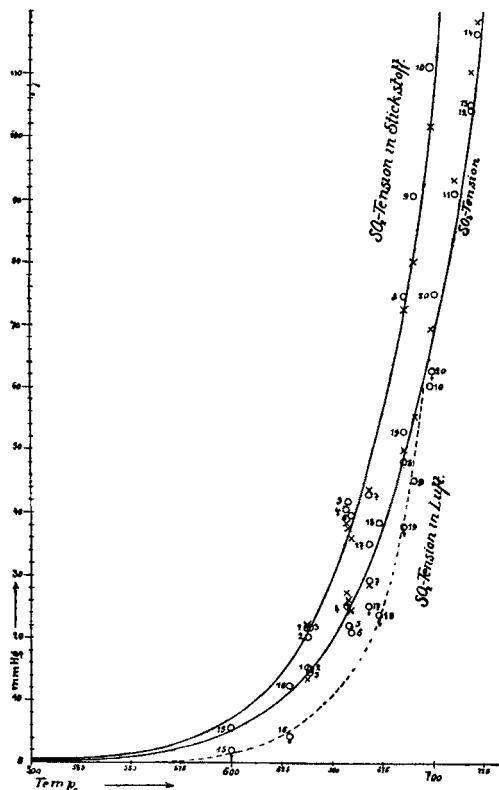


Fig. 3.

Die Zersetzungsspannungen des Ferrisulfates.

Tensionen eine Kurve zwischen die Werte für 638,5 und 718° legen, mit der die gefundenen und korrigierten Werte verglichen werden können. Außer den in Tab. 7, Kolonne 3 eingetragenen Größen seien folgende Werte noch mitgeteilt:

Tabelle 9.

Temp.	SO_2 -Tension mm Hg
550	1,3
575	3,1
600	6,8
625	14,3
650	29,1
675	56,9
700	107,4
725	195

Bei der Benutzung dieser SO_2 -Tensionen müssen wir uns aber daran erinnern, was im Eingang dieses Kapitels gesagt ist. Eine wirkliche, für eine gegebene Temperatur feststehende Tension, die un-

abhängig von anderen Verhältnissen über Fe_2O_3 bestände, existiert nur für das Anhydrid. Die SO_2 -Tension des Ferrisulfates ist abhängig von der Sauerstoffkonzentration, die das aus dem Sulfat abgespaltete SO_3 im Raum vorfindet. Durch Dissoziation dieses SO_3 gesellen sich dem SO_3 , dessen Konzentration sich eben als eigentliche Tension durch Neuabspaltung konstant hält, so viel SO_2 und O_2 bei, bis im Gasraum, neben der entstehenden SO_3 -Konzentration das Gleichgewicht:

$$\frac{\text{SO}_2 \cdot \text{O}_2}{\text{SO}_3} = K$$

sich eingestellt hat. Ist aber die Sauerstoffkonzentration, die sich im Raum vorfindet, eine gegebene, so wird dadurch auch die SO_2 -Tension eine für eine bestimmte Temperatur unabänderliche Größe. Für die Versuche, die wir bis jetzt mitgeteilt haben, trifft das zu. Sie sind mit reinem Stickstoff, also mit der Sauerstoffkonzentration Null angestellt. Ist nun in dem Gasraume, in dem das Ferrisulfat seine Dissoziationsprodukte sendet, Sauerstoff vorhanden, so wird durch diesen die Dissoziation des Anhydrids zurückgedrängt, es wird sich weniger SO_2 dem SO_3 beigesellen, die SO_2 -Tension wird niedriger. Wir haben also mit den eben mitgeteilten Versuchen unter Verwendung von Stickstoff den Grenzfall festgestellt, der nur die höchstmöglichen SO_2 -Tensionen, die über Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ bestehen können, gibt. Das sind auch die Tensionen, die sich bei den betreffenden Temperaturen im luftleeren Raum einstellen würden.

Der andere Grenzfall wäre der, der die niedrigen SO_2 -Tensionen ergibt. Diese erhielt man, wenn die Zersetzung des Ferrisulfats in reinem Sauerstoff vorgenommen würde. Dieser Fall dürfte aber ohne praktischen Belang sein. Wichtiger erscheint der Fall, bei dem die Zersetzung bei Gegenwart von Luft vorgenommen wird, weil dieser Fall in naher Beziehung zu den bei Rötgasen auftretenden Verhältnissen steht. Die so entstehenden Gasgemische werden nämlich einen Sauerstoffgehalt haben, der höher ist, als irgend ein Gas, das aus Rötgas und Luft unter ev. Vereinigung der Komponenten entsteht. Dementsprechend werden wir bei der Zersetzung des Ferrisulfats in Luft die niedrigen SO_2 -Tensionen erhalten, die praktisch vorkommen können. Auf diese Weise haben wir die Grenzfälle festgelegt, zwischen denen sich die SO_2 -Tensionen bewegen, die beim Eisenoxydkontaktprozeß eine Rolle spielen.

Es sind darum auch eine Reihe von Versuchen ausgeführt worden, bei denen die Zersetzung des Ferrisulfats in Luft vorgenommen wurde. Es wurden dabei folgende Resultate erhalten.

Tabelle 10.

Die Zersetzungsspannungen des Ferrisulfats in Gegenwart von Luft.

Nr. des Versuches	Temp.	SO_3 -Tension	SO_2 -Tension
15	601	5,4	2,0
16	629	12,5	4,5
17	668	35,0	25,0
18	673	38,9	23,4
19	685	53,0	37,8
20	698	74,3	56,3

Zunächst dürfte die Frage interessieren, wie die hier mitgeteilten SO_3 -Tensionen mit denen der Tab. 7 übereinstimmen, die im Stickstoffstrom erhalten wurden. Es liegt, wie schon öfters hervorgehoben, die theoretisch gegebene Bedingung vor, daß die SO_3 -Tension infolge der Anwesenheit von Luft statt Stickstoff keine Veränderung erfahren darf. Die Prüfung, ob die experimentell erhaltenen Werte diese Bedingung erfüllen, geschieht am besten wieder graphisch, indem wir die Werte der Tab. 8 ebenfalls in die Tafel 3 eintragen. Sie sind dort durch die Zahlen 15—20 kenntlich gemacht. Es zeigt sich so, daß in der Tat eine praktisch vollkommene Übereinstimmung zwischen den im Stickstoff und den im Luftstrom erhaltenen Tensionen besteht. Die Temperatur, die bei einem Versuch abgelesen wurde, differiert nur wenige Grade von der Temperatur, die dem erhaltenen Tensionswert auf der Kurve entspricht. Im Maximum ist die Abweichung 5° . Diese vollkommen befriedigende Erfüllung der theoretisch gegebenen Bedingung dürfte wesentlich für die Richtigkeit unserer SO_3 -Tensionen sprechen.

In zweiter Linie sind diese Versuche interessant, weil sie die beträchtliche Zurückdrängung zeigen, die die SO_2 -Tension infolge der Anwesenheit des Sauerstoffs der Luft erfährt. Dies geht schon aus der Tafel hervor, in die auch die SO_2 -Tensionen, die im Luftstrom erhalten wurden, eingetragen sind. Es sei dies auch zahlenmäßig verglichen durch Nebenseinanderstellung der Werte.

Tabelle 11.

Vergleich der SO_2 -Tensionen des Ferrisulfats im Stickstoffstrom und im Sauerstoffstrom:

Temp.	SO_2 -Tension		P_{SO_2} in Stickst. P_{SO_2} in Luft
	in Gegenwart von reinem Stickstoff	Luft	
600	6,8	1,8	3,8
625	14,3	4,3	3,3
650	29,1	10,8	2,7
675	56,9	24,3	2,4
700	107,4	76,0	1,4

Die Tabelle 11 zeigt deutlich die Wirkung des Sauerstoffs der Luft, der die SO_2 -Tension über $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ zurückdrängt. Die Werte, die in Gegenwart von Luft erhalten sind, sind durchweg viel niedriger, als die bei Stickstoff erhaltenen Zahlen. Natürlich wird dieser Einfluß mit steigender Temperatur geringer. Je mehr die SO_3 -Tension, die Dissoziation der SO_3 und damit im Zusammenhang die Gesamtension ($\text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{O}_2$) steigt, um so weniger kann sich der Einfluß des Luftsauerstoffs geltend machen. In der Tat kommt dies auch in den Versuchen zum Ausdruck. Während bei 600° der SO_2 -Druck im Stickstoffstrom nahezu viermal so groß ist, als der Partialdruck des SO_2 im Luftstrom, fällt dieses Verhältnis dauernd mit steigender Temperatur und ist bei 700° kaum noch das Einundehlfache.

Noch auffälliger bringt diese Verhältnisse die graphische Darstellung in Fig. 3 zum Ausdruck. Die SO_2 -Tension der Versuche im Stickstoff sind schon bei niederen Temperaturen höher, als die zu gehörigen SO_3 -Tensionen. Bei den Versuchen mit

Luft bleibt die SO_2 -Tension¹⁰⁾ zunächst beträchtlicher kleiner, als die SO_3 -Tension. Sie bleibt immer kleiner als die im Stickstoff sich einstellende SO_2 -Tension, aber mit steigender Temperatur tritt die zurückdrängende Wirkung des Sauerstoffs zurück. Die SO_2 -Kurve für Luft überschreitet die SO_3 -Kurve, um sich der SO_2 -Kurve für Stickstoff zu nähern, und um sich mit dieser bei den höchsten Temperaturen, wo die Dissoziation vollständig und die Zurückdrängung praktisch nicht mehr in Wirkung treten kann, zu vereinen.

Mit diesen Mitteilungen dürfte alles gesagt sein, was wir zunächst zur theoretischen Betrachtung der möglichen Ausbeute des Eisenoxydkontaktprozesses bedürfen.

Kapitel 3. Die theoretische Anhydrid-ausbeute über Eisenoxyd.

Mit den SO_3 -Tensionen des Ferrisulfates haben wir die höchsten Konzentrationen kennen gelernt, die über Eisenoxyd dauernd bestehen können. Wenn Rötgas mit Eisenoxyd bei höherer Temperatur genügend lange in Berührung ist, werden sich Schwefeldioxyd und Sauerstoff in dem Umfange verbinden, wie es dem SO_3 -Gleichgewicht bei der Temperatur des Eisenoxyds entspricht. Wir werden also auf diese Weise eine bestimmte SO_3 -Konzentration erhalten. Diese kann aber dauernd nur dann bestehen, wenn sie geringer ist, als die SO_3 -Konzentration, die der SO_3 -Tension des Ferrisulfates entspricht. Ist sie höher, so wird Anhydrid vom Eisenoxyd aufgenommen und Sulfat gebildet. Durch eine solche Sulfatbildung geht natürlich dem Prozesse Anhydrid verloren, die Ausbeute wird vermindert.

Um nun die Verhältnisse genauer studieren zu können, müssen wir die Konzentrationen im Rötgas, wie im erhaltenen Gase im gleichen Maßstabe messen. Die Konzentration der Rötgase ist uns in Prozentgehalten der Bestandteile bekannt. Die Tensionen haben wir bisher in Millimetern Quecksilber angegeben. Wenn wir einen bestimmten Barometerstand haben, können wir diese Angaben leicht ebenfalls in Volumenprozente umrechnen. Wir wollen hier normalen Barometerstand 760 mm annehmen. Ist P mm Hg die Tension, so ist der Volumenprozentgehalt a des Gases:

$$a = \frac{P}{760} \cdot 100$$

Wir erhalten so die Zusammensetzung der Gase, die sich bei der Zersetzung von Ferrisulfat unter Atmosphärendruck bilden oder die über Eisenoxyd bei den verschiedenen Temperaturen ohne Einwirkung bestehen:

Tabelle 12.

Temp.	in Gegenwart		
	Vol.-% SO_3	von Luft	von Stickstoff
600°	0,64	0,24	0,90
625°	1,34	0,57	1,88
650°	2,59	1,42	3,83
675°	4,92	3,20	7,50
700°	9,05	10,00	14,13

¹⁰⁾ Um Verwechslungen zu vermeiden, sind die betreffenden Punkte mit Pfeilen bezeichnet.

Diese Tabelle will sagen, daß beispielsweise bei 625° aus einem Kontaktofen, in dem Röstgas mit Eisenoxyd umgesetzt wurde, ein Gas austritt, das 1,34% Schwefelsäureanhidridenthält, vorausgesetzt, daß das Gleichgewicht sich einstellen konnte. Dieser Anhydridgehalt der Austrittsgase ist unabhängig von der Zusammensetzung des verwendeten Röstgases. Dagegen ist der Gehalt an Schwefeldioxyd abhängig von der Zusammensetzung des Röstgases. Wir sahen im vorigen Kapitäl, daß die SO_2 -Tensionen, die den bei Röstgasen vorkommenden Verhältnissen entsprechen, sich zwischen die bei Verwendung von Luft und die bei Verwendung von Stickstoff erhaltenen Werte einordnen.

Um die Verhältnisse genau überschauen zu können, müssen wir einen bestimmten Fall herausgreifen. Wir nehmen zunächst ein Röstgas von der Zusammensetzung: 7% SO_2 , 10% O_2 und 83% N_2 . Setzt sich der gesamte SO_2 -Gehalt dieses Gases um, so erhalten wir wiederum 7 Teile SO_3 . Aber von den 10 Sauerstoffteilen sind $7/2 = 3,5$ Teile zur SO_3 -Bildung verbraucht, es sind nur noch 6,5 Teile O_2 übrig auf 83 Teile Stickstoff. Wir können uns nun vorstellen, das gesamte SO_3 sei nach Umwandlung in SO_3 vom Eisenoxyd verschluckt worden, dann bleibt aus 100 ccm Röstgas ein Gasrest von 89,5 ccm in dem 6,5 ccm oder $\frac{6,5}{89,5} = 7,26\%$ Sauerstoff sind.

Die Verhältnisse liegen hier also genau so, als ob wir Sulfat in einem Gas zersetzt hätten, das aus 7,36% Sauerstoff und 92,64% Stickstoff besteht. Wenn wir also rechnerisch die Größe dieses Gasrestes finden können, so ist uns damit die Sauerstoffkonzentration gegeben, und damit sind wir in der Lage, die zu der bekannten SO_3 -Konzentration gehörige SO_2 -Konzentration zu finden.

Bekannt sind uns das Gesamtvolumen 100 und die Menge SO_3 , die sich darin befindet. Diese sei a. Die Menge SO_3 , die etwa vom Fe_2O_3 aufgenommen wurde, brauchen wir nicht zu berücksichtigen, denn die Angabe des Gesamtvolumens (100) und des SO_3 -Gehaltes (a) beziehen sich auf den Endzustand. Nun ist ein Teil des SO_3 , das hätte entstehen können, noch dissoziert. Dieser noch unverbundene Teil sei x ccm SO_2 , dann sind $1/2 x$ ccm O_2 noch vorhanden, die zur Vereinigung zu SO_3 gedient hätten. Der Gasrest, der nach Wegnahme von SO_3 , SO_2 und dem zum vollständigen Umsatz nötigen Sauerstoff verbleibt, ist also: $(100 - a - 1/2 x)$ und enthält 7,26% O_2 . Es sind also darin: 0,0726 $(100 - a - 1/2 x)$ Sauerstoff. Außerdem sind noch $\frac{x}{2} \text{ O}_2$ den x ccm SO_2 entsprechend vorhanden, der Gesamtsauerstoff also:

$$\left(\frac{x}{2} + 0,0726 [100 - a - 1/2 x] \right)$$

$$\text{Nun muß sein: } \frac{\text{SO}_2 \cdot \text{O}_2}{\text{SO}_3 \cdot 100} = K$$

$$\text{also: } \frac{x^2 \left(\frac{x}{2} + 0,0726 [100 - a - 1/2 x] \right)}{a^2 \cdot 100} = K$$

Wir haben in diese Gleichung den Wert für a, z. B. 1,34 für 625° , einzusetzen und nach x aufzulösen, um den SO_2 -Gehalt in Volumenprozenten zu erhalten,

den die aus dem Kontaktofen kommenden Gase bei den verschiedenen Temperaturen enthalten, wenn ein Röstgas von 7% SO_2 , 10% O_2 und 83% N_2 katalysiert wurde. Auf diese Weise sind die Zahlen der Tab. 13 erhalten.

Tabelle 13.

Gehalt der Kontaktofenabgase für ein Röstgas mit 7% SO_2 , 10% O_2 und 83% N_2 .

Temp.	% SO_3	% SO_2
625	1,34	0,8
650	2,59	2,0
675	4,92	4,7

Des einfacheren Überblickes halber sind diese Zahlen wieder in Tafel 4 graphisch eingetragen. Es stellt die Kurve AB die Abhängigkeit des SO_3 -Gehalts von der Temperatur dar. Die Schwefligsäuregehalte sind hier aber nicht von der Abszisse aus aufgetragen, sondern von der SO_3 -Kurve A B aus. Für 625° also bedeutet D E den SO_3 -Gehalt und E S (nicht D S) den SO_2 -Gehalt. Das Feld zwischen Abszisse und A B ist also das Feld des SO_3 , das Feld zwischen A B und A C zeigt das Anwachsen der zugehörigen SO_2 -Werte mit der Temperatur.

Wie unterscheidet sich nun die Zusammensetzung der so erhaltenen Gase von der, die erhalten worden wäre, wenn die Einstellung des Gleichgewichts mit einem Katalysator geschehen wäre, der kein Anhydrid aufnehmen kann, also etwa mit Platin? Wir beantworten diese Frage wiederum am besten auf graphischem Wege. Wir haben in Kapitel 1 die Zusammensetzung der Endgase kennen gelernt, die bei Anwendung des eben behandelten Röstgases über Platin entstehen, und haben ihre Abhängigkeit von der Temperatur in Tab. 4 zusammengestellt. Wir haben nun nichts zu tun, als die jenen Werten entsprechenden Kurven auch in Fig. 4 einzutragen. Es sei daran erinnert, daß auch hier die Werte für SO_2 nicht von der Abszisse aus, sondern von der SO_3 -Kurve aufgetragen sind. Wir erhalten so G H A₁ A das Feld des SO_3 -Gehaltes und J K H G das SO_2 -Feld für den Fall, daß der Katalysator gegenüber SO_3 unveränderlich ist.

Es sei nun der Ofen bei 700° betrieben worden. Wir ziehen durch den 700° entsprechenden Punkt der Abszisse D₁ eine Vertikale. Sie schneidet die SO_3 -Kurve des normalen Anhydridgleichgewichtes bei F₁. D₁ F₁ ist 3,0%, genau 3,02% (s. Tab. 4). Die Vertikale schneidet die SO_3 -Kurve des Ferrisulfatgleichgewichts bei E₁. D₁ E₁ ist 9,0% SO_3 , genau 9,05% (s. Tab. 12). Das aus dem vorliegenden Röstgas entstehende Endgas enthält also nur ein Drittel des SO_3 -Gehaltes des Ferrisulfatgleichgewichts. Das normalerweise entstehende Gas ist also weit entfernt, an SO_3 für Eisenoxyd gesättigt zu sein. Es kann keine Einwirkung stattfinden, wir erhalten bei der Einstellung des Gleichgewichts über Fe_2O_3 die gleiche Ausbeute, wie über Platin.

Anders liegt der Fall bei 625° . Die Vertikale durch D (= 625°) schneidet die SO_3 -Kurve des Anhydridgleichgewichts bei F. D F ergibt 4,6% SO_3 . Die SO_3 -Kurve des Sulfatgleichgewichtes wird bei E geschnitten, was einem Gehalt von 1,34% SO_3 entspricht. Das normalerweise sich einstellende Gleichgewicht ist also mit 4,6% SO_3 bedeutend für

Fe_2O_3 übersättigt. Das Eiseoxyd wird so lange SO_3 aufnehmen, bis nur noch 1,34% im restierenden Gase übrig geblieben sind. Von den 4,6 verschwunden x , es findet dabei eine Volumenkontraktion von x statt, so daß am Schlusse $\frac{4,6 - x}{100 - x} = \frac{1,34}{100}$ sein müßte. Aber es geht auch SO_2 unter Vereinigung mit O_2 im Sulfat verloren, denn die SO_2 -Kurve des Anhydridgleichgewichts wird bei K geschnitten, entsprechend $F K_1 = 2,5\% \text{ SO}_2$, es sind aber neben 1,34 mm nur $E S = 0,8\% \text{ SO}_2$ beständig. Es müssen also auch Teile des SO_2 vom Fe_2O_3 aufgenommen werden. Es seien y ccm SO_2 und somit $\frac{y}{2} \cdot \text{O}_2$, die verschwinden; es findet also eine weitere Volumenkontraktion um $1\frac{1}{2} y$ statt. Es ist also

$$\frac{4,6 - x}{100 - x - \frac{3}{2} y} = \frac{1,34}{100}$$

und

$$\frac{2,5 - y}{100 - x - \frac{3}{2} y} = 0,8$$

Durch Auflösung der beiden Gleichungen erhält man

$$x = 3,34$$

$$y = 1,74.$$

Um uns ein richtiges Urteil über die durch Sulfatbildung bedingten SO_3 -Verluste zu bilden, müssen wir die Größen auf das ursprüngliche Röstgas beziehen. Bei der Bildung von 4,6 ccm SO_3 hat eine Volumenkontraktion von 2,3 ccm stattgefunden.

Es sind also nicht 4,6%, sondern $\frac{4,6 \times 100}{102,3} = 4,5\%$ des ursprünglichen Röstgases umgesetzt, und von

diesen sind verschwunden $\frac{3,34}{4,60} = 3,26$. Beim

SO_2 sind verschwunden: $\frac{2,5 \cdot 1,74}{102,3 \cdot 2,5} = 1,70$, zu-

sammen: $4,96$, d. h. $\frac{4,96}{7} \cdot 100 = 70,9\%$ Verlust.

Durch Sulfatbildung sind also 70,9% SO_2 des ursprünglichen Röstgases verloren worden.

Als SO_3 gewonnen sind: $4,50 - 3,26 = 1,24$ d. s. $\frac{1,24}{7} = 17,7\%$.

Nicht umgesetzt wurden:

$$2,5 - 1,7 = 0,8 = 11,4\% \text{ SO}_2.$$

Während also in der Gegend von 700° der normale SO_3 -Gehalt unseres Gases weit über der Sättigungskonzentration des Sulfates lag, liegt er bei 625° so sehr darunter, daß durch Sulfatbildung ganz beträchtliche Verluste entstehen. Dazwischen muß nun eine Temperatur existieren, wo der SO_3 -Sättigungsdruck des Sulfates gleich ist der SO_3 -Konzentration des Anhydridgleichgewichtes. Dies ist in der Tat der Fall, die Kurven A B und G H schneiden sich in F₂. Die zugehörige Temperatur ist 665°. Bis dahin nimmt die über Eiseoxyd existenzfähige SO_3 -Konzentration dauernd zu, während das Anhydridgleichgewicht mit zunehmender

Temperatur natürlich immer weniger SO_3 liefert. Bei 665° werden nun für das vorliegende Röstgas die beiden Konzentrationen gleich. Gehen wir über diese Temperatur hinaus, so steigt der SO_3 -Druck des Sulfates weiter und in gesteigertem Maße. Nun aber spielt er keine Rolle mehr im Eiseoxydkontaktprozeß. Sein Wert erhebt sich über die Konzentra-

Zusammensetzung der über Eiseoxyd entstehenden Gase

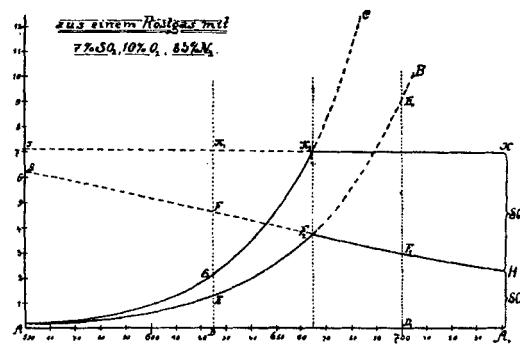


Fig. 4.

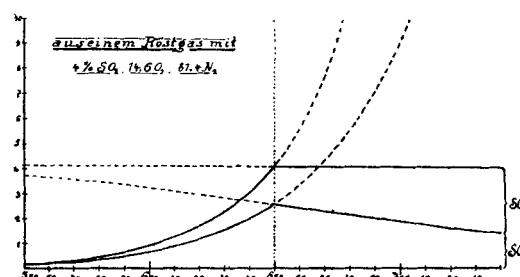


Fig. 5.

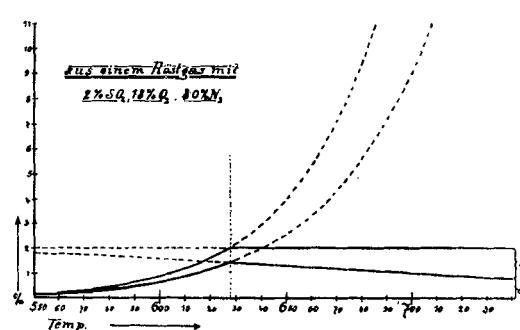


Fig. 6.

tion, die nach dem Massenwirkungsgesetz aus unserem Röstgas an SO_3 entstehen könnte. Jetzt beherrscht, genau wie beim Platin, lediglich das Anhydridgleichgewicht die Zustände. Aber dieses liefert mit wachsender Temperatur sinkende Ausbeuten. Man wird also die beste Ausbeute bei der Temperatur erhalten, wo die beiden wichtigen Konzentrationen einander gleich sind, bei 665°. Hier erhalten wir für unser Röstgas die günstigsten Ausbeuten. Hier liegt das sogenannte „Optimum“ des Verfahrens.

Die Ausbeute im Optimum ist natürlich durch Sulfatbildung nicht beeinflußt. Wir erhalten genau die Ausbeute des SO₂-Gleichgewichts. Diesem entsprechen bei den vorliegenden Verhältnissen 3,8% SO₃ im Endgas oder $3,8 \cdot \frac{100}{101,9} = 3,725\%$ SO₂ des ursprünglichen Röstgases, also $\frac{372,5}{7} = 53,2\%$ als SO₃ Ausbeute.

Dabei wäre noch auf eine Gesetzmäßigkeit hinzuweisen. Die Zusammensetzung des Gases muß, wie wir sahen, trotz der Verknüpfung mit dem Ferrisulfatgleichgewicht, immer auch dem SO₃-Gleichgewicht entsprechen. Wenn also bei 665° sowohl das an sich aus unserem Röstgas entstehende Endgas, wie das über Eisenoxyd sich einstellende Gas genau übereinstimmende SO₃-Konzentration zeigen, so muß dies auch für die SO₂-Konzentration zutreffen. Die SO₂-Kurven A C und J K müssen sich also ebenfalls in der Vertikalen über 665° schneiden. Unsere Figur zeigt, daß dieses in K₂ tatsächlich der Fall ist.

Die für das bis jetzt behandelte Röstgas bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Ausbeuten sind in Tabelle 14 zusammengestellt:

Tabelle 14.

Ausbeuten des Eisenoxydkontaktprozesses für ein Röstgas von 7% SO₂, 10% O₂, 83% N₂.

Temperatur	625°	650°	665°	675°	700°
Direkte Ausbeute					
an SO ₃	17,7	35,2	53,2	49,2	42,0

Nicht umgesetztes

SO ₂	10,9	27,7	46,8	50,8	58,0
Als Sulfat gebunden	71,4	37,1	00,0	00,0	00,0

Mit Hilfe der gleichen Überlegungen, die wir eben angestellt haben, lassen sich auf Grund unserer Zahlen die Ausbeuten auch für Gase anderer Zusammensetzung berechnen.

Wir wollen die Rechnung noch für ein Röstgas mit 4% SO₂, 14,6% O₂ und 81,4% N₂ anstellen. Ein solches Röstgas gibt bei vollkommenem Umsatz neben 4 ccm SO₃ noch 12,6 O₂ und 87,4 N₂. Der Gasrest hat also einen Sauerstoffgehalt von $\frac{12,6}{94} \cdot 100 = 13,41\%$. Es ergeben sich daraus die zu den bekannten SO₃-Konzentrationen gehörigen SO₂-Mengen wie folgt:

600°	0,27%	650°	1,50%
625°	0,63%	675°	4,20%

Mit Hilfe dieser Zahlen und dem beim früher behandelten Röstgas gegebenen Gleichungen findet man die Verteilung des SO₂-Gehaltes des Röstgases bei verschiedenen Temperaturen, wie sie in folgender Tabelle (15) zusammengestellt ist.

Tabelle 15.

Ausbeuten des Eisenoxydkontaktprozesses für ein Röstgas mit 4% SO₂, 14,6% O₂ und 81,4% N₂.

Temperatur	600°	625°	650°	675°
Dir. Ausbeute an SO ₃ . .	15,1	32,2	65,0	57,5
Nicht umgesetztes SO ₂ . .	6,4	15,4	35,0	42,5
Als Sulfat gebunden . . .	78,5	52,4	00,0	00,0

Der Vergleich der Tabellen 14 und 15 zeigt, daß beim 4%igen Gas infolge seiner größeren Verdünnung die Ausbeuten durchweg bessere sind. Der höhere Sauerstoffgehalt zeigt sich in einer Verminderung des unveränderten Anteils des SO₂. Das Optimum liegt bei einer Temperatur. Dadurch und infolge der gleichzeitig vorhandenen höheren Sauerstoffkonzentration erfährt die Ausbeute des Optimums eine beträchtliche Erhöhung von 53% auf 65% des angewandten SO₂. Die Verhältnisse lassen sich am besten durch den Vergleich von Fig. 4 und 5 überschauen.

Es dürfte nun noch interessieren, die Ausbeuten eines Röstgases von 2% SO₂, 18% O₂ und 80% N₂ kennen zu lernen. Der Sauerstoffgehalt ist hier so hoch, daß wir unbedenklich die SO₂-Konzentration benutzen können, die wir bei der Zersetzung von Ferrisulfat in Luft erhalten haben. Es ergeben sich dann die Zusammensetzungen, wie sie in Fig. 6 dargestellt sind, und wir erhalten ferner die in Tabelle 16 zusammengestellte Verteilung des SO₂-Gehaltes des Röstgases:

Tabelle 16.

Ausbeuten des Eisenoxydkontaktprozesses für ein Röstgas mit 2% SO₂, 18% O₂ und 80% N₂.

Temperatur	600°	625°	628°	650°
Dir. Ausbeute an SO ₃ . .	33,0	67,0	72,5	67,5
Nicht umgesetztes SO ₂ . .	10,5	23,5	27,5	32,5
Durch Sulfatbildung verloren	56,5	9,5	00,0	00,0

Man sieht, die weitere Verdünnung hat eine weitere Steigerung der Ausbeute hervorgebracht, die nun im Optimum 72,5% beträgt. Das Optimum liegt 22° niedriger, als dies für 4%iges Röstgas der Fall war.

Wir erhalten also für die Ausbeute des Eisenoxydkontaktprozesses folgende Resultate: Die Ausbeute des Eisenoxydkontaktprozesses ist in hohem Maße abhängig von der Zusammensetzung des zur Verwendung kommenden Röstgases. Für ein bestimmtes Röstgas nimmt die Ausbeute bis zu einer bestimmten Temperatur, der Temperatur des sogenannten „Optimums“ zu und von dort wieder ab. Die Temperatur des Optimums liegt um so niedriger, und man erhält dort eine um so höhere Ausbeute, je verdünnter das Röstgas ist.

Für 7-, 4- und 2%iges Röstgas liegt das Optimum bei 665, 650, 628°, die Ausbeute ist dort 53,2%, 65,0%, 72,5% des angewandten SO₂.

Einen Überblick über die Ausbeuteverhältnisse gibt auch ihre graphische Darstellung in Fig. 7. Verbindet man dort die Optima, so erhält man eine Kurve, die gestattet, Temperatur und Ausbeute für die Optima anderer Röstgase abzuschätzen. Vom Rüstgas ausgehend, das keinen überschüssigen Sauerstoff enthält (10,1% SO₂), steigt die Optimalkurve senkrecht an, die Ausbeute wird bei der Verdünnung mit Luft höher, ohne daß zunächst eine entsprechende Verminderung der Temperatur eintritt. Je mehr wir aber verdünnen, um so beträcht-

licher wird die Temperaturerniedrigung, andererseits jedoch kann eine wesentliche Steigerung der Ausbeute durch Verdünnung über 2% hinaus nicht mehr erfolgen. Die die Optima verbindende Kurve nähert sich nur ganz allmählich asymptotisch der 100% entsprechenden Horizontalen.

Kapitel 4. Die Ausbeuten anderer Autoren und der Praxis.

Es wäre nun zu untersuchen, wie die Ausbeuten, die wir auf Grund der Bodensteinischen Konstanten des SO_3 -Gleichgewichtes und unserer in Übereinstimmung damit befindlichen Ferrisulfatensionen ermittelt haben, mit den anderweitig beobachteten Verhältnissen übereinstimmen. Wie über den Schwefelsäurekontaktprozeß im allgemeinen, sind auch über das Eisenoxyd als Katalysator in den letzten Jahren eine Reihe von Veröffentlichungen erschienen. Schon im Jahre 1900 hat H. Böttcher¹¹⁾ in einer unter der Leitung

kenntnis der verschiedenen Einflüsse auf die Wirkung des Eisenoxyds (Feuchtigkeit, Arsen- und Kupfergehalt) und durch die Feststellung ist, daß bei dem Prozeß ein ausgesprochenes Temperaturoptimum in der Gegend von 620° existiert, ist die Arbeit doch zum Vergleich mit unseren Resultaten wenig geeignet, da die verwandten Strömungsgeschwindigkeiten zu groß waren, um die Maximalausbeuten zu liefern. Dies zeigt namentlich die spätere Arbeit von Lunge und Reinhardt¹²⁾, wo die Strömungsgeschwindigkeiten unter sonst gleichen Verhältnissen nur 3—5 ccm gegen 8 ccm (bei L. und P.) pro Minute waren. Aber gerade dadurch, daß in der ersten Arbeit den Gasen eine geringere Reaktionszeit zur Verfügung stand, brachten jene Versuche die größere Reaktionsbeschleunigung durch arsenhaltiges Material zum klaren Ausdruck, was in der späteren Arbeit, wo das Eisenoxyd an sich schon die Maximalausbeute lieferte, nicht möglich war. Die maximale Ausbeute mit 75%, die

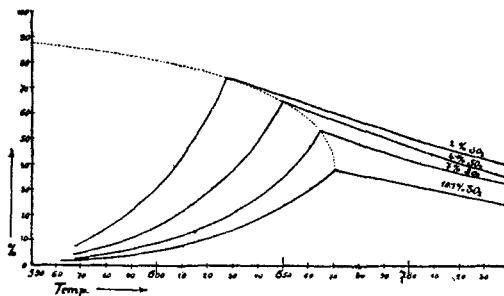


Fig. 7.

Relative Ausbeuten des Eisenoxydkontaktprozesses bei versch. Röstgasen.

W. Hemptels ausgeführten Dissertation einige Versuche zum vorliegenden Thema ausgeführt. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß schon bei 300° Schwefligäsre und Sauerstoff von dem verwandten Eisenoxyd vollständig absorbiert wurden. Dasselbe ist bei höherer Temperatur der Fall, erst jenseits von 650° konnte Böttcher das Auftreten beträchtlicher Mengen von SO_3 -Dämpfen bemerken. Die zur eigentlichen Ausbeutebestimmung angestellten Versuche lassen sich leider nicht verwenden, da nur das austretende Gas analysiert wurde.

Auch Knietsch hat in seinem grundlegenden Vortrage einige Mitteilungen über das Eisenoxyd als Katalysator gegeben. In der Tafel, die eine vergleichende Darstellung der Wirkung verschiedener Kontaktsubstanzen zeigt, ist auch ein Versuch mit Pyritabbränden eingetragen, der ein ausgesprochenes Optimum zeigt. Die große Strömungsgeschwindigkeit bei diesem Versuch (500 ccm pro Minute) läßt aber vermuten, daß das Gleichgewicht sich nicht eingestellt hat, und die Kurve infolgedessen im ansteigenden Ast nur ein Ausdruck der Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Einen sehr wertvollen Beitrag haben dann Lunge und Pollitt¹²⁾ zum vorliegenden Problem gegeben. So wichtig diese Arbeit für die Er-

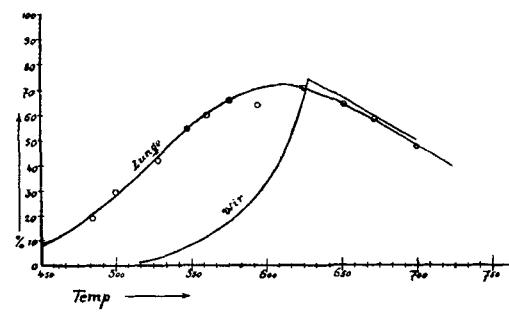


Fig. 8.
Vergleich Lunge und unserer Resultate.

Lunge und Pollitt mit arsenhaltigem Eisenoxyd erhielten, befindet sich in naher Übereinstimmung mit unserem für 2%ige Gase erhaltenem Werte 73,5%.

Besser zum Vergleich geeignet sind die bereits erwähnten Versuche von Lunge und Reinhardt. Jedoch läßt sich bei ihnen leider nicht erkennen, ob durch Sulfatbildung ein Verlust stattgefunden hat, weil über die Menge des verwendeten SO_2 keine Angaben gemacht sind. Es sind diese Ausbeuteberechnungen lediglich auf die Analyse des Austrittsgases gegründet. Trotzdem dürfte der Vergleich einiges Interesse bieten. Die Resultate sind in folgender Tabelle einander gegenübergestellt:

Tabelle 17.

Lunge u. Reinhardt Temp.	Ausbeute	Wir Temp.	Ausbeute
450°	8,5	—	—
485°	19,3	—	—
500°	29,4	—	—
528°	42,1	—	—
548°	54,8	550°	8,0
562°	59,8	575°	20,0
577°	65,6	600°	33,0
595°	64,2	625°	67,0
625°	70,5	628°	72,5
652°	64,2	650°	67,5
677°	58,1	675°	60,0
700°	48,4	700°	51,0

¹¹⁾ Über die Dissoziationstemperaturen der Kohlensäure und des Schwefelsäureanhydrids, Dissertation Dresden 1900.

¹²⁾ Diese Z. 15, 1105 (1902).

¹³⁾ Diese Z. 17, 1041 (1904).

Der Vergleich der Werte zeigt, daß die Ergebnisse, soweit sie den nur vom SO_3 -Gleichgewicht beherrschten Teil, den Teil jenseits des Optimums betreffen, sich in guter Übereinstimmung befinden. Berücksichtigt man, daß bei Lunge und Reinhardt die Konzentration der Gase häufig etwas höher als 2,0% war, und daß ferner bei der geringeren Konzentration des SO_2 überhaupt geringe Abweichungen sich im Prozentgehalt gleich stark geltend machen, so kann eine bessere Übereinstimmung kaum erwartet werden. Das Gleiche gilt für die Temperatur des Optimums, wie für die dort erreichte Ausbeute. Ganz anders liegen die Verhältnisse unterhalb vom Optimum. Dort stimmen die Werte ganz und gar nicht. Je mehr man sich vom Optimum nach unten entfernt, um so größer werden die Abweichungen (vgl. die graphische Darstellung in Fig. 8). Während nach unseren Tensionsbestimmungen unterhalb 500° nur ganz minimale SO_3 -Beiträge zu erwarten sind, erhielten Lunge und Reinhardt: 8,5, 19,3 und 29,4. Das ist ein überraschendes Resultat, das einen nicht ohne weiteres aufkläraren Widerspruch enthält. Eine Erklärung kann folgende Vermutung geben. In den beiden Arbeiten Lunes und seiner Schüler ging dem eigentlichen Versuch immer ein längeres Überleiten des Gasgemisches voraus. Lagen im übrigen die Verhältnisse entsprechend (Temperatur und Konzentration), so konnte schon vor Beginn des Versuchs der Katalysator so sehr mit Sulfat überzogen sein, daß er im Versuch selbst keine, wenigstens bei der verwendeten Methode erkennbaren Mengen SO_3 aufnehmen konnte. Es wäre also über Sulfat und nicht über Oxyd katalysiert worden. Wenn trotzdem nicht die Ausbeuten des durch Sulfatbildung nicht beeinflußten SO_3 -Gleichgewichts erhalten wurden, so war das eine Folge der unterhalb 600° immer geringer werdenden Reaktionsgeschwindigkeit, die bei der gleichen Strömungsgeschwindigkeit das Gleichgewicht umsoweniger einzustellen gestattet, je niedriger die Temperatur ist. Gegen diese Annahme einer vorzeitigen Sulfatbildung spricht allerdings die Tatsache, daß in den genannten Arbeiten nie mitgeteilt wird, daß Sulfatbildung in der Kontaktmasse beobachtet wurde, obschon die Vermutung ziemliche Wahrscheinlichkeit für sich hat. Doch wir wollen uns zunächst damit begnügen daß wir konstatieren, daß die von uns abgeleiteten Werte mit dem von Lunge und Reinhardt erhaltenen Optimum und darüber weitgehend harmonieren. Die Aufklärung der Abweichung unterhalb des Optimums soll später erfolgen.

Auch eine Arbeit Küsters¹⁴⁾ beschäftigt sich mit dem Eisenoxydkontaktprozeß. Das verwandte Gasgemisch hatte die Zusammensetzung 66,67% SO_2 und 33,33% O_2 . Es ist klar, daß aus einem solchen Gemische große Mengen durch Sulfatbildung im Kontakt aufgenommen werden. Küster erhielt in der Tat erst nach fünf Stunden „maximale Werte“. Die mit gesättigtem Katalysator erhaltenen Werte müssen natürlich die des normalen SO_3 -Gleichgewichtes sein. Die Küsterschen Ausbeuten stimmen mit den alten Knietsch-schen Werten „über Erwarten gut“ überein. Diese

sind jedoch nicht zum Zwecke der Gleichgewichtsbestimmung unternommen, durch unscharfe Temperaturmessung entstellt und durch spätere Versuche von Knietsch selbst und durch die Bodensteins als nicht ganz richtig erwiesen worden. Da unsere Versuche mit den beiden letztgenannten Arbeiten im Resultat befriedigend harmonieren, kann eine Diskussion der Küsterschen Ergebnisse füglich unterbleiben.

Was nun die Ausbeuten der Praxis betrifft, so existieren darüber sehr wenige und ungenaue Angaben. In der Patentliteratur finden sich keine zahlenmäßigen Angaben. Die Originalmitteilung des Vereins chemischer Fabriken, die in Lunes Handbuch der Soda-industrie I (3. Aufl.), 976 wiedergegeben ist, gibt an, daß im Eisenoxydkontakt 60—65% der Schwefelsäure umgesetzt werden. Eine umfangreiche Darstellung des Eisenoxydkontaktprozesses hat Winteler¹⁵⁾ gegeben. Nach ihm ist die Temperatur des Eisenkontakte 700°. Dabei werde „ein erheblicher Teil (50—60%) der Schwefelsäure in Schwefelsäureanhydrid umgesetzt“, und an späterer Stelle spricht Winteler von der „zweiten Hälfte nicht umgewandelter schwefliger Säure“, so daß man nach diesen Angaben wohl sagen kann, daß die Ausbeute des Eisenkontakte unter den angegebenen Verhältnissen einige 50% beträgt. Es kommen Gase mit 7—7,5% SO_2 zur Verwendung, es ist also unsere Tabelle 14 zum Vergleich heranzuziehen. Wir finden dort im Optimum eine Ausbeute von rund 53%, also eine gute Übereinstimmung mit der Praxis. Winteler gibt an, daß die Gase noch 3—3,5% SO_2 enthalten. Unsere Fig. 4 zeigt, daß beim Optimum noch 3,4% SO_2 enthalten sind, was wiederum als recht befriedigende Übereinstimmung angesehen werden darf. Demnach scheint man ganz in der Nähe des von uns für 7%ige Gase bei 665° gefundenen Optimums zu arbeiten. Soweit finden wir also eine praktisch vollkommene Übereinstimmung zwischen unseren Ableitungen und den Resultaten der Technik. Die Frage aber, ob die Verknüpfung mit dem Sulfatgleichgewicht in der Praxis eine Rolle spielt und unter Umständen eine Einbuße an Ausbeute herbeiführt, ist damit nicht entschieden. Die Frage scheint aber um so dringender der Erledigung zu bedürfen, als Lunes Resultate den Einfluß der Sulfatbildung auf die Ausbeute nicht erkennen lassen.

Es ist zunächst daran zu erinnern, daß die Temperatur des Kontaktes kaum dauernd ganz konstant gehalten werden kann. Bekanntlich wird beim Verfahren des Vereins chemischer Fabriken der Eisenkontakt durch die Eigenwärme der Rötgase heißgehalten. Die Temperatur ist deshalb von der Temperatur der Rötgase abhängig, die auch bei möglichst gleichmäßiger Verbrennung immer etwas schwanken wird. Noch schwerer aber wird es sein, den großen Kontakt Raum in allen Teilen auf gleicher Temperatur zu halten. Die Abstrahlung der Wände führt dazu, daß der Kontakt Raum außen kälter als in der Mitte ist. Es ist auch nicht unwahrscheinlich, daß das Rötgas auf dem Wege durch den Kontakt sich etwas abkühlt, daß also der Kontakt unten auch etwas wärmer ist, als oben.

¹⁴⁾ Z. anorg. Chem. 42, 465.

¹⁵⁾ Chem.-Ztg. 1906, 87.

Wenn also auch die Mitteltemperatur des Kontaktes, wie wir oben fanden, unserem Optimum entspricht, so dürfte es doch Punkte im Kontakt-räume geben, die geringere Temperatur haben. Wenn sich nun eine Sulfatbildung im Eisenkontakt, wie wir voraussetzen, geltend macht, so muß dies, in den Teilen geringerer Temperatur der Fall sein und dies muß sich in einem gesteigerten SO_3 -Gehalt der aus dem Kontakt „abgedrehten“ Abbrände äußern.

Der Aufsatz Winteler's enthält über diesen Punkt keine Angaben. Ich verdanke jedoch der Liebenswürdigkeit des Herrn Fritz Lüty, Direktors des Vereins chemischer Fabriken, Mannheim, einige Muster der Kontaktmasse und zwar ein Muster Pyritabbrände (I), wie sie in den Kontakt aufgegeben werden, ferner ausgebrauchte Kontaktmasse, wie sie aus dem Kern (II) und aus dem äußeren Teile (III) des Kontakttraumes kommen. Die Muster zeigten folgenden SO_3 -Gehalt:

I	4,5% SO_3
II	7,61 } 7,76% SO_3
	7,92 }
III	11,10 } 10,97% SO_3
	10,84 }

Gesamtmittel 9,4% SO_3

Diese Zahlen beweisen, daß die Kontaktmasse in der Tat während des Prozesses Schwefelsäure aufnimmt. Im speziellen Fall hat eine Anreicherung von 4,5% SO_3 auf 9,4% stattgefunden. Auch die Ungleichmäßigkeit der Temperatur des Kontakt-raumes zeigt sich insofern, als das aus dem äußeren Teile entnommene Muster 3,2% SO_3 mehr enthält, als der Kern. Damit dürfte nachgewiesen sein, daß beim Eisenoxydkontaktprozeß im Falle der Arbeit bei ungenügender Temperatur in der Praxis sich beträchtlich die Gefahr des Anhydrid-verlustes durch Sulfatbildung im Sinne unserer Ausführungen in den vorhergehenden Kapiteln geltend macht.

Freilich — und das muß ausdrücklich betont werden — stellen die im Kapitel 3 abgeleiteten Werte nur die im Maximum auftretenden Verluste dar, die nur unter der bestimmten Bedingung eintreten, daß frischer Kontakt vorliegt. Die wirkliche Höhe der Verluste wird darum immer davon abhängen, wie oft der Katalysator erneuert, bzw. wieviel Röstgas mit ein und derselben Menge Abbrand umgesetzt wird. Nach Winteler werden alle 24 Stunden 200 kg Abbrand aus dem Kontakt entfernt. Gleichzeitig werden rund 3000 kg SO_3 im System erzeugt. Die 200 kg Abbrand hätten nun nach unseren Analysen rund $\frac{5}{100} \cdot 200 = 10 \text{ kg SO}_3$ aufgenommen. Der durch diese Aufnahme bedingte Verlust beträgt also nur $\frac{1}{3}\%$. Demnach wird bereits heute der Verlust durch Sulfatbildung in der Technik nahezu vollkommen verhindert. Die folgenden Bemerkungen mögen zeigen, daß selbst dieser geringe Verlust noch verminder werden kann.

Bekanntlich spielt der Eisenoxydkontakt in dem Kombinationsverfahren des Vereins chemischer Fabriken Mannheim eine doppelte Rolle, einerseits

die eines Katalysators für die SO_3 -Gewinnung, andererseits die eines Röstgasreinigers zur Entfernung des Arsens. Diese zweitgenannte Rolle ist aber von so großem technischen und wirtschaftlichen Werte, daß man geneigt ist, die Entfernung des Arsens in Vordergrund zu stellen und in dem im Eisenoxydkontakt erzeugten SO_3 lediglich ein Nebenprodukt der Röstgasreinigung zu sehen. Damit gibt aber auch die Arsenaufnahme des Abbrands den Maßstab für die Erneuerung des Kontaktes ab. Die Verluste durch Sulfatbildung lassen eine möglichst lange Benutzung des Kontaktes wünschenswert erscheinen. Die Wirksamkeit als Katalysator mag zwar bei sehr langer Erhitzung durch Dichterwerden des Oxyds eine Einbuße erleiden. Aber sie kommt nicht so sehr in Betracht. Was der Ausdauer des Kontaktes eine Grenze setzt, ist seine Fähigkeit, Arsen zurückzuhalten. Solange diese genügend ist, braucht der Kontakt nicht erneuert zu werden.

Winteler gibt an, daß man bei obigem Verhältnis von Leistung und Kontaktmenge (200 kg Abbrand pro 3000 kg SO_3) den Arsengehalt des Kontakts auf 2—4% steigere. Unsere Analysen ergaben für Muster I, also den frischen Abbrand 0,3% As. Der ausgebrauchte Abbrand enthielt:

$$\begin{array}{l} \text{II } 4,11\% \text{ As} \\ \text{III } 4,96\% \text{ As} \end{array} \left. \right\} \text{im Mittel } 4,53\%$$

Schon dieser Arsengehalt ist merklich höher, als der, den Winteler als durchschnittlich bezeichnet. Es ist aber gelungen, den Arsengehalt des abgehenden Kontaktes noch weiter zu steigern, also die gleiche Menge Abbrand für eine bedeutend höhere SO_3 -Produktion auszunutzen und damit die an sich geringen Verluste durch Sulfatbildung noch weiter zu vermindern. Daraus ergibt sich, daß man — natürlich nur so lange, als der Arsengehalt der Röstgase keine wesentliche Steigerung erfährt — mit dem Eisenoxyd leicht derart arbeiten kann, daß keine praktisch bemerkbaren SO_3 -Verluste entstehen.

Bis jetzt haben wir uns immer nur mit der Ausbeute der ersten Stufe des Verfahrens des Vereins chemischer Fabriken beschäftigt. Es seien nun noch die Ausbeuten des ganzen Kombinationsverfahrens mit unseren Ableitungen verglichen. Nach Winteler haben die Gase beim Austritt aus dem Platinkontakt noch 0,5% SO_2 . Unsere Tabelle 6 zeigt für eine Kontakttemperatur von 500° 0,2% und für 600° 0,85%, während Wintelers Angabe mit 0,5% sich auf 550° bezieht. In Mannheim erzielte man 94—95%, während unsere Tabelle 6 eine Ausbeute von 98,8 für 500° und 88,7% für 600° angibt, woraus durch Interpolation für 550° 96% erhalten werden. Die Ausbeute in Mannheim reicht also nahe an die theoretische Ausbeute heran. Zieht man noch in Betracht, daß das der Rechnung zugrunde gelegte Röstgas einen etwas hohen Sauerstoffgehalt hatte, so muß man gestehen, daß die Mannheimer Ausbeuten die denkbar besten sind.

Außer dem Mannheimer Verfahren findet sich das Eisenoxyd auch noch in anderen Patenten als Katalysator vorgeschlagen, ohne daß irgendein neuer Gesichtspunkt darin enthalten wäre. Es finden sich auch keine Andeutungen über die Rolle der Sulfatbildung. Nur ein Verfahren macht hier eine

Ausnahme und dürfte noch auf einiges Interesse Anspruch machen. Wir haben bei der Besprechung des Verfahrens des Vereins chemischer Fabriken einen Umstand hervorzuheben unterlassen, der die Verhinderung der SO_3 -Verluste erleichtert. Bei dem Verfahren wird ja, sozusagen im Gegenstrom, der Katalysator dem Röstgas entgegengeführt; nicht kontinuierlich, aber doch in bestimmten Zeitintervallen. Nun kann im Kontakt, selbst in den höheren Teilen, eine Sulfatbildung stattgefunden haben. Ist jedoch die Temperatur unten, an der Einstellstelle der Gase, genügend hoch, so findet eine Zersetzung des Sulfates statt, und der Kontakt kann arm an Schwefelsäure abgedreht werden. Dieser Vorgang ist von den Höchster Farbwerken¹⁶⁾ zum Gegenstand eines besonderen Verfahrens gemacht worden. Die Sulfatbildung aus Rüstgas und Abbrand ist hier ausdrücklich hervorgehoben. „Leitet man“, sagt die Patentschrift, „trockene Kiesofengase über in einer langen Röhre befindliche Kiesabbrände bei der relativ niedrigen Temperatur von 300—400°, so zeigt sich die überraschende Erscheinung, daß in den Endgasen ein sehr großer Teil SO_2 verschwunden ist, ohne daß an Stelle desselben SO_3 auftritt.“ „... Erhitzt man nun die Abbrände unter Darüberleiten von Rüstgasen immer höher, so tritt die überraschende Erscheinung ein, daß bei etwa 500° in den Endgasen allmählich immer wachsende Mengen SO_3 auftreten, daß nun aber der SO_2 -Gehalt derselben stetig zunimmt“. Diese Bildung und Zersetzung des Ferrisulfats, als was wir die „überraschenden Erscheinungen“ nun ansehen können, haben die Höchster Farbwerke zur Grundlage eines Verfahrens gemacht. Durch einen langen Drehofen bewegen sich dem Gasstrom die Pyritabbrände entgegen, und auf diesem langen Wege kühlen sich die Rüstgase immer mehr ab bis auf ca. 350°, und dabei verschwindet ein gut Teil des SO_2 mit einer entsprechenden Menge Sauerstoff unter Sulfatbildung. Je mehr aber dieses Sulfat Temperaturen über 500° und zuletzt den ca. 700° heißen Rüstgasen ausgesetzt wird, zersetzt es sich. Gleichzeitig wirken die mit Sulfat überzogenen Pyritabbrände in den heißeren Teilen auf die Schwefligsäure, die nicht mehr absorbiert werden kann, als Katalysator, so daß eine beträchtliche Menge des SO_2 in SO_3 umgesetzt wird.

So ist dieses Verfahren, das eine absichtliche Bildung von Eisensulfat und eine alsbaldige Wiederversetzung desselben durchführt, eine etwas verspätete Lösung des alten Problems einer wirtschaftlich arbeitenden Nachahmung des Nordhäuser Prozesses für künstliches Ausgangsmaterial. Das Verfahren enthält aber noch eine Beobachtung, die von der Erfinderin stark betont wird. Mit Ferrosulfat imprägnierte Abbrände sollen die für das Verfahren prinzipielle SO_2 -Absorption besonders stark zeigen, und die Arbeit mit solchen imprägnierten Abbränden ist ein Teil des Verfahrens. Die besondere Wirkung dieser Imprägnierung wird auf die Anwesenheit von zweiwertigem Eisen zurückgeführt. Diese Meinung dürfte eine irrite sein, denn selbst trockenes, absolut wasserfreies Ferrosulfat oxydiert sich schon jenseits von 300° sehr rasch, und die leichte Oxydierbarkeit des wasserhaltigen Eisen-

sulfats ist zu bekannt, als daß sie hier besonders hervorgehoben werden müßte. Das Ferrisulfat wird also durch den Sauerstoff der Rüstgase sehr rasch oxydiert. Aber das bei so niederer Temperatur entstehende Eisenoxyd ist sehr reaktionsfähig und wird die beschleunigte SO_2 -Aufnahme, d. h. rasche Sulfatbildung herbeiführen.

Über eine Durchführung des Verfahrens im Großen ist nichts bekannt geworden. Sie dürfte auch einigen Schwierigkeiten begegnen, von denen nur die Gefahr großer Flugstaubentwicklung in dem genannten Drehrohrofen hervorgehoben sei.

Ein Patent von H. Hilbert und Bayrische A.-G. für chem. und landw.-chem. Fabrikate¹⁷⁾ enthält ebenfalls die Beobachtung, daß das Eisenoxyd, das durch Zersetzung von Sulfat bei relativ niedrigen Temperaturen gebildet wird, und das sich in feinster Verteilung befindet, viel wirksamer sei, als das in den Abbränden enthaltene. Die Abbrände werden dem Vorschlag der Firma gemäß mit Schwefelsäure imprägniert. Es sind von diesen Erfindern auch die Umstände erkannt, deren Darlegung wir der Besprechung des Höchster Verfahrens vorausgeschickt haben. In einem weiteren Patent¹⁸⁾ derselben Erfinder ist eine Einrichtung beschrieben, bei der der Röstofen über dem Kontakt angeordnet ist, und die ermöglicht, die Abbrände direkt in den Kontaktsschacht fallen zu lassen. Die als Kontaktmasse dienenden Abbrände bewegen sich in dem Schachte in dem Maße nach abwärts, wie das Material am unteren Ende abgezogen wird; die Kontaktsubstanz durchwandert also den Kontakt Raum in entgegengesetzter Richtung zu dem Rüstgase. Besondere Aufmerksamkeit bezüglich der Einhaltung einer bestimmten Temperatur ist, wie hervorgehoben wird, bei Benutzung des beschriebenen Apparates nicht nötig. — Im Lichte unserer früheren Mitteilungen enthalten die beiden Patentschriften nichts wesentlich Neues.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß die für die Zersetzung des Sulfats mitgeteilten Gesetzmäßigkeiten natürlich auch bei der von manchen Fabriken betriebenen Gewinnung von Eisenrot (Caput mortuum, Kalkotar) aus Pyritabbränden eine Rolle spielt.

(Schluß folgt.)

Über den Estrichgips.*)

Von J. d'Ans.

(Eingeg. d. 25.1. 1908.)

Im Heft 3 (1908) dieser Zeitschrift veröffentlicht Rohland eine kurze Entgegnung zu meiner „Erwiderung“ in dieser Zeitschrift 20, 1852—1853 (1907). Ich habe in dieser ausdrücklich bemerkt, ich würde nicht weiter auf die Sache eingehen, bis nicht neues experimentelles Material vorläge. Da

¹⁷⁾ D. R. P. 163 835.

¹⁸⁾ D. R. P. 179 588.

*.) Nachdem nunmehr beide Parteien mehrfach zu der Frage das Wort genommen haben und die Leser sich durch Vergleich der Zitate selber ein Urteil bilden können, schließen wir hiermit die Diskussion bis zur Beibringung neuen experimentellen Materials. Die Redaktion.