

### Studien über den Eisenoxydkontaktprozeß.

Mitteilung aus dem Chem. Institut der technischen Hochschule Darmstadt.

VON GUSTAV KEPPELER.

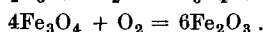
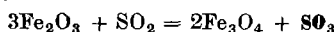
(Eingeg. d. 27./12. 1907).

(Schluß von Seite 546.)

#### II. TEIL.

##### Über das Wesen der Eisenoxydkatalyse.

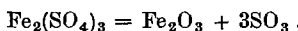
In neuerer Zeit wurde allen katalytischen Vorgängen erhebliches Interesse zugewendet. Insbesondere veranlaßten die großen technischen Erfolge des Anhydridprozesses die eingehende Diskussion der in Betracht kommenden Vorgänge, und man glaubte für die Theorie der „Zwischenreaktionen“ in der Eisenoxydkatalyse einen besonders typischen Fall zu besitzen. Ganz allgemein herrschte die Ansicht — und ich habe diese selbst früher vertreten —, daß die Anhydridbildung über Eisenoxyd auf einer abwechselnden Reduktion und Oxydation des Eisenoxyds beruhe, im Sinne der folgenden Gleichungen:



Es ist aber auch die Möglichkeit diskutiert worden, daß die Katalyse über die Sulfatbildung zustande komme, in der Weise, daß Schwefeldioxyd und Sauerstoff mit Eisenoxyd zu Sulfat zusammenträte:



worauf dann eine Zersetzung des Ferrisulfats unter Rückbildung des Eisenoxyds geschähe:



Nach den früheren Kapiteln dieser Arbeit erscheint diese Reaktionsfolge zunächst nicht ausgeschlossen. Aber wenn die Katalyse durch das Sulfat hindurch von statten geht, so ergibt sich daraus die Forderung, daß das Anhydrid im Ferrisulfatgleichgewicht entsteht, oder mit anderen Worten, daß die Anhydridausbeute unter allen Umständen im Maximum entsprechend den von uns bestimmten Ferrisulfattensionen und jedenfalls nicht höher ausfällt. Durch die Differenz, die zwischen den von Lunge erhaltenen Ausbeuten und unseren Ausbeuteberechnungen besteht, ist darum die Auffassung, nach der das Ferrisulfat als Zwischenkörper der Katalyse auftritt, immerhin in Frage gestellt.

Andererseits ist auch die abwechselnde Reduktion und Oxydation der Eisenoxyde als Prinzip der Katalyse nicht sicher bewiesen. Vielmehr ist infolge der Ergebnisse unserer Untersuchungen diese Auffassung mit einigem Rechte anzuzweifeln.

Als es Engler und Lothar Wöhler<sup>19)</sup> gelungen war, im Platin die Anwesenheit eines Platinoxyds nachzuweisen und damit die Platinkatalyse ungezwungen auf Grund von Zwischenreaktionen zu erklären, schien die Parallele mit den Vorgängen beim Eisenoxyd auffällig, und diese Parallele wurde zur wirksamen Stütze für die alte Auffassung der Eisenoxydkatalyse. Nun hat Lothar Wöhler<sup>20)</sup> selbst gezeigt, daß Platinoxyd ein viel schlechterer Katalysator für die Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff als das Platin ist, und daß das Oxyd infolgedessen als Glied der maßgebenden Zwischenreaktionen nicht in Frage kommen kann. Er hält aber noch die Bildung eines bis jetzt nicht bekannten, endothermen Superoxydes für möglich. Aber auch gegen diese Vermutung sind berechnete Einwände<sup>21)</sup> vorhanden. Die Existenz der Zwischenreaktionen bei der Platinkatalyse hat damit sehr an Wahrscheinlichkeit verloren. Doch vollkommen entschieden ist die Frage noch nicht. Auch die mustergültigen Untersuchungen von Bodenstein und Colin G. Fink<sup>22)</sup>, die einen klaren Einblick in den zeitlichen Verlauf der Reaktion in seiner Abhängigkeit von den Konzentrationsverhältnissen geben und insbesondere die hemmende Wirkung des Anhydrids vollkommen aufklären, lassen einen zwingenden Schluß auf den Vorgang der Katalyse selbst nicht zu. Die Diskussion der Möglichkeiten an Hand der Versuchsergebnisse läßt es jedoch wahrscheinlich erscheinen, daß die Wirkung der Katalysatoren auf einer Adsorption der reagierenden Bestandteile am Katalysator beruht, wodurch eine Erhöhung ihrer Konzentration, ein „Übergang in einen anderen Aggregat- oder vielleicht Molekularzustand“ und damit die beobachtete Reaktionsbeschleunigung hervorgebracht wird. Es dürfte darum von Interesse sein, auch für das Eisenoxyd auf Grund kritischer Experimente die vorliegenden Möglichkeiten zu vergleichen.

#### Kapitel 5. Die Reduktion des Eisenoxyds durch Schwefeldioxyd.

Der Auffassung, daß der Eisenoxydkatalyse die abwechselungsweise Reduktion des Eisenoxyds und Oxydation des gebildeten Oxyduloxyds zugrunde liege, diene stets als Stütze die Annahme, daß Eisenoxyd leicht von schwefliger Säure reduziert werde, und diese Annahme wieder gründete sich auf eine Veröffentlichung von Wöhler und Mahla<sup>23)</sup>.

<sup>19)</sup> Engler und Wöhler, Z. anorg. Chem. **29**, 1.

<sup>20)</sup> Wöhler, Berl. Berichte **39**, 3538 (1906).

<sup>21)</sup> Bodenstein, Z. physikal. Chem. **60**, 43, Anm.

<sup>22)</sup> loc. cit.

<sup>23)</sup> Beobachtungen über die Bildung von Schwefelsäure aus schwefliger Säure und Sauerstoffgas, Liebigs Ann. **81**, 255 (1852).

In dieser kurzen Notiz wird mitgeteilt, daß in einem Gasstrom von Schwefligsäure und Sauerstoff oder auch Luft, der über in einem Glasrohr zu schwachem Glühen erhitztes Oxyd geleitet wird, „sogleich die Bildung dicker weißer Nebel von Schwefelsäure“ bemerkbar wird. Es heißt dann wörtlich:

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

Das ist die ganze Mitteilung, soweit sie für das vorliegende Problem in Betracht kommt. Die Bemerkung enthält keine Angaben, aus denen sich etwas über die Geschwindigkeit dieser Reaktion entnehmen ließe. Auf die Geschwindigkeit kommt es hier aber prinzipiell an, denn wenn die Reduktion bei den fraglichen Temperaturen nicht mindestens eine Geschwindigkeit besitzt, die der Geschwindigkeit, mit der sich die Anhydridbildung aus  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  über Eisenoxyd vollzieht, entspricht, so kann diese Reduktion nicht die Rolle einer beschleunigenden Zwischenreaktion spielen. Wir haben darum einige Versuche, die über diese Frage orientieren können, ausgeführt. Es wurde Schwefeldioxyd über Eisenoxyd<sup>24)</sup> geleitet, das in einer Porzellanröhre im elektrischen Ofen auf bestimmte Temperatur erhitzt wurde. Das austretende Gas wurde in angesäuertem, durch Auskochen luftfrei gemachtem Wasser aufgefangen und die Schwefelsäure darin mit Chlorbarium gefällt.

Bei 770° wurden 4 Liter eines Gemisches aus 2 Litern Stickstoff und 3 Litern Schwefeldioxyd während mehrerer Stunden über  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  geleitet und so 0,1327 g  $\text{BaSO}_4$  erhalten. Es waren also 0,0364 g  $\text{SO}_2$  oder (bezogen auf 20°) 13,8 ccm  $\text{SO}_2$  vom Eisenoxyd oxydiert worden. Der  $\text{SO}_3$ -Partialdruck betrug im austretenden Gas 0,35% oder 2,6 mm Hg. Bei der recht hohen Temperatur von 770° war also eine nur sehr geringe Oxydation der Schwefligsäure durch das Eisenoxyd eingetreten, weit entfernt von dem Betrage, der nach den Angaben von Wöhler und Mahla zu erwarten war.

Der Versuch wurde bei höherer Temperatur, bei 850° wiederholt. Zur Verwendung kamen 5 l reines Schwefeldioxyd. Es wurden 0,2437 g  $\text{BaSO}_4$  erhalten, entsprechend 0,067 g oxydierter Schwefligsäure. Das sind bei Zimmertemperatur 25,3 ccm, woraus sich ein  $\text{SO}_3$ -Partialdruck von 0,47% oder 3,8 mm Hg berechnet. Auch bei der nun beträchtlich erhöhten Temperatur konnte keine so prompte Oxydation des Schwefeldioxyds durch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beobachtet werden, wie sie Wöhler-Mahla beschreiben.

Es war nun für die Theorie der Eisenoxydkatalyse sehr wesentlich, auch etwaige Veränderungen des Eisenoxyds unter dem Einflusse der Schwefligsäure konstatieren zu können. Unsere Erfahrungen beim Hargreaves-Sulfatprozeß<sup>25)</sup> und andere Beobachtungen ließen es nicht unwahrscheinlich erscheinen, daß  $\text{SO}_2$  in irgend einer Weise von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gebunden wird. Für die Oxyde der Alkalien und

alkalischen Erden ist dies nachgewiesen<sup>26)</sup>. Es wurden darum Versuche in der Richtung vorgenommen, daß Eisenoxyd in einer Atmosphäre von  $\text{SO}_2$  auf verschiedene Temperaturen längere Zeit erhitzt und von Zeit zu Zeit das Gewicht kontrolliert wurde. Das abgewogene  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  befand sich dabei in einem Porzellanschiffchen.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

1. Bei der Temperatur siedenden Schwefels  
450°  
angewandt . . . . . 0,9828 g  
nach 8stündigem Erhitzen 0,9832 g  
nach 12stündigem Erhitzen 0,9834 g

Demnach hat bei 450° keine bemerkenswerte Gewichtsänderung stattgefunden.

2. Bei steigenden Temperaturen  
angewandt . . . . . 0,8364 g  
nach 1½stündigem Erhitzen auf 600° . . 0,8362 g  
nach 5½stündigem Erhitzen auf 600° . . 0,8358 g  
nach 1stündigem Erhitzen auf 700° . . 0,8360 g  
nach 3stündigem Erhitzen auf 800° . . 0,8336 g

Eine gewichtsvermehrnde Addition von Schwefeldioxyd hat also auch hier nicht stattgefunden. Vielmehr macht sich eine geringe Gewichtsabnahme geltend, die zunächst kaum größer als der mögliche Wägefehler ist. Erst beim Erhitzen über 700° hinaus wird der Gewichtsverlust merklich. Nach 3stündigem Erhitzen auf 800° ist ein Verlust von 2,4 mg zu konstatieren, der nach den vorhergehenden Versuchen auf die geringe Reduktion des Eisenoxyds durch  $\text{SO}_2$  zurückzuführen ist. Diesem Sauerstoffverlust von 2,4 mg entsprechen 71,8 mg Eisenoxyd, die durch 9,6 mg  $\text{SO}_2$  reduziert wurden. Diese geringe  $\text{SO}_2$ -Oxydation entspricht in ihrer Größenordnung den oben mitgeteilten Ergebnissen: 3,6 mg und 6,7 mg  $\text{SO}_2$ .

Dies Resultat wurde durch weitere Versuche erhärtet:

3. Temp. 750°; Dauer: 12 Stunden.  
angewandt . . . . . 0,5016 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
nach dem Versuch . . 0,4980 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
Gewichtsverlust . . . 0,0036 g  $\text{O}_2$   
= 108 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  reduziert durch 14,4 mg  $\text{SO}_2$ .

4. Temp. 800°; Dauer: 10 Stunden.  
angewandt . . . . . 0,5658 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
nach dem Versuche . . . 0,5606 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
Gewichtsverlust . . . . 0,0052  $\text{O}_2$   
= 156 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  reduziert durch 20,8 mg  $\text{SO}_2$ .

Das Ergebnis aller dieser Versuche stimmt darin überein, daß bei den für den Kontaktprozeß in Betracht kommenden Temperaturen ein Strom Schwefligsäure ohne Sauerstoff durch das hier in Frage kommende Eisenoxyd nur in ganz geringem Maße oxydiert wird. Da Versuche mit  $\text{SO}_2$  und Luft bei ähnlichen Strömungsgeschwindigkeiten und viel niedrigeren Temperaturen Umsätze ergeben haben, die die oben mitgeteilten um ein Vielfaches

<sup>24)</sup> Durch Zersetzung von Sulfat erhalten.

<sup>25)</sup> Chem. Indust. 1905; Ref. diese Z. 1.

<sup>26)</sup> Birnbaum und Wittich, Berl. Berichte 1880, 651.

(im Minimum ums 20fache) übertreffen, erscheint es nach diesen Versuchen ausgeschlossen, daß die Reduktion des Eisenoxyds ein Glied der die Katalyse bedingenden Zwischenreaktionen ist.

Anders verhält es sich mit dem Kupferoxyd. Wir werden in Kapitel 8 dieser Arbeit Versuche kennen lernen, die zur Feststellung einer etwaigen Adsorption von  $\text{SO}_2$  durch Pyritabbrände angestellt wurden. Wurde dabei in einen mit Abbränden gefüllten Raum ein bestimmtes Volumen  $\text{SO}_2$  gebracht, so stellte sich ein bestimmter Druck sogleich ein, und dieser blieb bei niederen Temperaturen ganz unveränderlich. Dies war für Zimmertemperatur, bei  $100^\circ$  und bei  $200^\circ$  der Fall. Bei  $450^\circ$  nun machte sich eine rasche und dauernde Abnahme des Druckes, also ein Verschwinden des  $\text{SO}_2$  geltend. Nun hatten die eben mitgeteilten Versuche bewiesen, daß  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gegenüber  $\text{SO}_2$  bei  $450^\circ$  vollkommen unveränderlich ist. Wir vermuteten darum, daß das Verschwinden des  $\text{SO}_2$  in einer Reduktion des Kupferoxyds der Abbrände seinen Grund habe. Dies bestätigte ein Versuch mit reinem Kupferoxyd bei  $450^\circ$ . Es wurden 0,1746 g CuO im Schiffchen im  $\text{SO}_2$ -Strom ungefähr eine Viertelstunde erhitzt und dann erkalten gelassen.

Gewicht vor dem Versuche:

Schiffchen 3,5752  
Schiffchen 3,4006  

---

0,1746

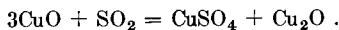
Gewicht nach dem Versuche:

3,6216  
Schiffchen 3,4006  

---

0,2210

Das Kupferoxyd war in eine gelbrote Substanz verwandelt, die sich zum Teil in Wasser mit blauer Farbe löste unter Zurücklassung von rotem Kupferoxydul. Es war also das Oxyd vom  $\text{SO}_2$  in Oxydul und Kupfersulfat umgewandelt, im Sinne der Gleichung:



Diese Umsetzung würde aus den 0,1746 g CuO ergeben:

$$0,1746 \frac{302,86}{238,8} = 0,2214 \text{ g.}$$

Gefunden wurden wie oben angegeben: **0,2210 g.**

Die Umsetzung des CuO in  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CuSO}_4$  ist also quantitativ im Sinne obiger Gleichung erfolgt. Damit ist nachgewiesen, daß das Verschwinden des  $\text{SO}_2$  bei  $450^\circ$  vom Kupfer hervorgerufen sein kann. Würde der Versuch bei entsprechend höherer Temperatur ausgeführt, so würde das Sulfat zersetzt und das zurückgebliebene Kupferoxyd ebenfalls reduziert, so daß für das Verhalten des Kupferoxyds die Angaben von F. Wöhler und Mahla vollkommen zutreffend sind.

Es wurde nun noch das Verhalten der Pyritabbrände in gleicher Weise untersucht. Mit Rücksicht auf die Hygroskopizität des Pyrits wurden diese Wägungen in einem geeigneten Wägeglaß vorgenommen. Die Abbrandprobe zeigte einen Gehalt von 2,82% CuO, die Temperatur war wiederum  $450^\circ$ .

1. Angewandt wurden 0,5038 g Abbrand enthaltend 0,0142 g CuO.

Nach dem Erhitzen in der  $\text{SO}_2$ -Atmosphäre wurden gefunden . . . . . 0,5162 g  
vorher . . . . . 0,5038 g  
also Gewichtszunahme . . . . . **0,0124 g**

Den 0,0142 g CuO entsprechen **0,0038 g** Gewichtszunahme. Es fand also eine Gewichtszunahme statt, die das 3,53fache derjenigen, die dem Kupferoxydgehalt entspräche, beträgt. Ähnlich war das Resultat eines zweiten länger dauernden Versuchs.

1. Angewandt wurden 1,8388 g Abbrand, enthaltend 0,0518 g CuO.

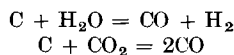
Nach dem Erhitzen wurde gefunden 1,8990  
1,8388

Es fand also eine Gewichtszunahme statt von . . . . . **0,0602 g.**

Dem CuO-Gehalt entsprechen **0,0140 g.** Es ist also die Zunahme wieder bedeutend höher, als die dem CuO-Gehalt entsprechende, und zwar beträgt sie das 4,3fache.

Die Erscheinung dieser übergroßen Gewichtszunahme fand ihre Aufklärung in späteren Versuchen, die zeigten, daß der Gehalt der Abbrände an Arsensäure durch  $\text{SO}_2$  reduziert, und das dabei entstehende Anhydrid bei dieser niederen Temperatur aufgenommen wird. Das Kupferoxyd wird also bedeutend leichter von  $\text{SO}_2$  reduziert, als das Eisenoxyd. Vielleicht findet darin die von verschiedenen Seiten mitgeteilte Beobachtung, daß ein Gehalt an CuO die katatytische Wirkung des Eisenoxydes erhöht, ihre Erklärung, und in gleicher Weise die Verbesserung der Abbrände durch Arsengehalt.

Die beobachtete mangelhafte Reduzierbarkeit des Eisenoxyds findet nun in folgender Überlegung ihre Stütze. Bekanntlich zersetzt sich Eisenoxyd bei hoher Temperatur von selbst in Eisenoxyduloxyd und Sauerstoff. Diese Sauerstoffabspaltung wird für bestimmte Temperatur mit bestimmtem Druck erfolgen, das Eisenoxyd hat also eine von der Temperatur abhängige und mit dieser zunehmende Sauerstofftension. Man kann nun annehmen, daß gerade dieser durch Dissoziation des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  abgespaltete Sauerstoff die Oxydation des  $\text{SO}_2$  hervorbringt. Immerhin wird man in der Sauerstofftension den Maßstab für die Neigung sehen können, mit der das Eisenoxyd der niederen Oxydationsstufe zustrebt und damit für die Geschwindigkeit der Reduktion. Soweit ich sehe, ist für Systeme zwischen Gasen und festen Körpern nur einmal ein derartiger Zusammenhang nachgewiesen, und auch da handelte es sich um die Dissoziation der gasförmigen Reaktionsteilnehmer. Ich meine die Einwirkung von Kohle auf Wasserdampf und auf Kohlensäure, die Farup<sup>27)</sup> studiert hat. Es zeigte sich, daß in der Tat die Geschwindigkeit dieser Reaktionen:

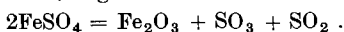


proportional ist der Sauerstoffkonzentration, die durch die Dissoziation des Wassers resp. der Kohlen-

27) Z. anorg. Chem. 50, 276.

säure bei den betreffenden Temperaturen hervor-  
gebracht wird. Ein derartiger Zusammenhang darf  
auch zwischen dem Dissoziationsgrad des Eisen-  
oxyds und der Geschwindigkeit seiner Reduktion  
angenommen werden.

Andeutungen über die  $O_2$ -Tensionen des Eisen-  
oxyds enthalten Versuche von uns, die im einzelnen  
anderweitig veröffentlicht werden sollen. Da sie  
aber sehr lehrreich für das vorliegende Problem  
sind, sei kurz darauf eingegangen. Es handelt sich  
um die Tensionen des Ferrosulfats. Wird trocken  
absolut wasserfreies Ferrosulfat in reinem Stickstoff-  
strom zersetzt, so geschieht dies nach der Gleichung



Dem Stickstoff werden sich also  $SO_3$  und  $SO_2$   
beimengen. Da neben  $SO_3$  wieder  $Fe_2O_3$  auftritt,  
kommt auch hier wieder die  $SO_3$ -Tension des Ferri-  
sulfats zutage, und neben dieser befindet sich, wie  
wir gefunden haben, eine gesetzmäßig festliegende  
 $SO_2$ -Konzentration. Das wichtigste dabei ist aber,  
daß kein Oxyduloxyd bei der Zersetzung entsteht.  
Wenn man also zunächst eine Spaltung in Oxydul  
wie folgt:  $FeSO_4 = FeO + SO_3$  annimmt, so zeigt  
das Endresultat, daß das Oxydul vollkommen vom  
 $SO_3$  oxydiert wird. Durch diese Oxydation wird  
die entsprechende Menge  $SO_2$  geliefert. Nun ist  
aber bei den in Frage kommenden Temperaturen  
(um  $600^\circ$ ) die Dissoziation des  $SO_3$  so stark, daß sie  
trotz der in eben angegebener Weise auftretenden  
 $SO_2$ -Mengen nicht vollkommen zurückgedrängt  
wird. Es ist neben den  $SO_3$ - und  $SO_2$ -Tensionen  
noch eine sehr geringe  $O_2$ -Tension vorhanden.  
Mischen wir dem in Zersetzung befindlichen Ferri-  
sulfat  $Fe_3O_4$  bei, so nimmt dies den Sauerstoff des  
Gases bis zur vollständigen Oxydation von  $Fe_3O_4$   
auf, neues  $SO_3$  wird dissoziiert, es tritt eine neue  
aber infolge der höheren  $SO_2$ -Konzentration nun  
niedrigere  $O_2$ -Tension auf. Diese Versuche bewiesen,  
daß das  $SO_3$  bei jenen Temperaturen für Eisen-  
oxyduloxyd ein kräftiges Oxydationsmittel ist und  
daß die  $O_2$ -Tension, die wir bei der Zersetzung des  
Ferrosulfats im Stickstoffstrom erhalten, minde-  
stens ebenso groß sein muß, als der Sauerstoffdruck  
des Eisenoxyds. Die Sauerstoffkonzentrationen  
des in der Stickstoffatmosphäre zerfallenden Ferri-  
sulfats berechnen sich für einige Temperaturen wie  
folgt:

Temp.	$P_{SO_3}$ mm	$P_{SO_2}$ mm	$K = \frac{SO_2 \cdot O_2}{SO_3 \cdot 760}$	$O_2$	
				$P$ mm	Vol.-%
$550^\circ$	1,04	15,95	$2,17 \cdot 10^{-3}$	0,007	0,00092
$600^\circ$	4,95	94,5	$9,316 \cdot 10^{-3}$	0,019	0,00256
$650^\circ$	19,80	465,—	$4,23 \cdot 10^{-2}$	0,077	0,00767

In diesen Sauerstofftensionen, die doch eigent-  
lich schon recht klein sind, erhalten wir eine obere  
Grenze für die Sauerstoffdrucke des Eisenoxyds.  
Daß sie aber noch viel kleiner sind, zeigt ein  
weiterer Versuch. Zersetzt man Ferrosulfat bei  $600^\circ$   
in einem Strome von  $SO_2$ , so ist auch hier im Rück-  
stand kein  $Fe_3O_4$  zu finden. Trotzdem also hier die  
Sauerstoffkonzentration durch den großen  $SO_2$ -  
Überschuß bedeutend vermindert ist, genügt sie,  
um diese Dissoziation des  $Fe_2O_3$  zu verhindern.  
Die Sauerstofftension des  $Fe_2O_3$  muß also noch

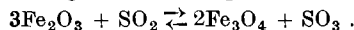
kleiner sein, als die, die hier vorlag. Diese berechnet  
sich zu: 0,0003 mm Hg oder 0,00004 Vol.-%.

Daß bei  $600^\circ$  die Sauerstofftensionen des Eisen-  
oxyds in der Tat kleiner sind, als die eben gefundene  
Zahl:  $3 \cdot 10^{-4}$  mm Hg oder  $4 \cdot 10^{-7}$  Atmosphären,  
bestätigen die Berechnungen, die man auf Grund  
der Dissoziationswärme anstellen kann. Die betr.  
Rechnungen hat Freiherr von Jüptner<sup>28)</sup>  
durchgeführt. Die erhaltenen Zahlen besitzen zwar  
nur den Charakter von Annäherungswerten. Doch  
müssen wir uns in Ermangelung experimentell be-  
gründeter Werte damit begnügen. Freiherr von  
Jüptner findet folgende Zahlen:

Temp.	Sauerstofftension des $Fe_2O_3$ in Atmosph.	Sauerstoffkonzen- tration über $Fe_2O_3$ in Vol.-%
$600^\circ$	$1,31 \cdot 10^{-12}$	$1,31 \cdot 10^{-10}$
$800^\circ$	$1,30 \cdot 10^{-7}$	$1,30 \cdot 10^{-5}$
$1000^\circ$	$1,41 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$

In der Tat sind diese Werte bedeutend geringer  
als der niedrigste Wert, der aus unseren Versuchen  
abgeleitet ist.

Die Sauerstofftension des Eisen-  
oxyds gewinnt nun für uns eine  
sehr wesentliche Bedeutung! Wir  
sahen beim Überleiten von  $SO_2$  über erhitztes  $Fe_2O_3$   
die Schwefelsäure nur in ganz geringem Maße oxy-  
diert auftreten. Auf der anderen Seite dokumen-  
tierte sich uns das Anhydrid bei der Zersetzung des  
Ferrosulfats gegenüber  $Fe_3O_4$  als ein ausgeprägtes  
Oxydationsmittel. Verknüpfen wir diese beiden  
Beobachtungen, so sagen sie uns deutlich, daß die  
Reduktion des Eisenoxyds durch  
Schwefeldioxyd eine umkehrbare  
Reaktion ist. Es kann ebensogut Eisenoxydul-  
oxyd durch Schwefeltrioxyd oxydiert werden, was  
wir durch folgende Gleichung ausdrücken:



Ob die Reaktion in der einen oder in der andern  
Richtung verläuft, wird lediglich von dem Ver-  
hältnis von  $SO_2$  zu  $SO_3$  abhängen, und es wird ein  
Konzentrationsverhältnis geben, wo die Reaktion  
weder im einen, noch im anderen Sinne verläuft,  
d. h. wo Gleichgewicht besteht. Sind  $P_{SO_2}$  und  $P_{SO_3}$   
die Partialdrucke von  $SO_2$  und  $SO_3$ , die über  $Fe_2O_3$   
und  $Fe_3O_4$  im Gleichgewicht befindlich sind, so  
erhalten wir die Formulierung des Gleichgewichts  
wie folgt:

$$\frac{P_{SO_2}}{P_{SO_3}} = C.$$

Nun aber wissen wir doch, daß bei den in Be-  
tracht kommenden Temperaturen  $SO_3$  immer zu  
einem großen Teil in  $SO_2$  dissoziiert ist, eine Dis-  
soziation, die auch bei noch so hoher  $SO_2$ -Konzen-  
tration nie vollkommen zurückgedrängt wird. Es  
wird sich also immer den Gasen eine wenn auch  
unter Umständen minimale Sauerstoffmenge bei-  
mengen, immer natürlich entsprechend dem viel-  
fach zitierten Ausdruck:

$$\frac{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}}{P_{SO_3}} = K_1,$$

<sup>28)</sup> Beiträge zur Theorie der Eisenhüttenpro-  
zesse. Ahrens, Vorträge 11, 174.

wo  $K_1$  die in Kapitel 1 als „relative Gleichgewichtskonstante“ bezeichnete Zahl ist.

Erinnern wir uns nun daran, daß das Anhydrid über Eisenoxyd entsteht und dabei Oxyduloxyd erzeugt, so erkennen wir sofort, daß im letzterwähnten Ausdruck der Sauerstoffpartialdruck  $P_{O_2}$  gleich dem Sauerstoffdruck des Eisenoxyds sein muß. Wäre er niedriger, so würde Eisenoxyd Sauerstoff abspalten, wäre er höher, würde  $Fe_3O_4$  oxydiert werden, beides so lange, bis der Sauerstoffdruck derjenige des Eisenoxyds, den wir  $K_2$  nennen wollen, ist. Wir haben also:

$$P_{O_2} = K_2, \text{ und daher}$$

$$\frac{P_{SO_2}^2 \cdot K_2}{P_{SO_3}^2} = K_1$$

Nun soll sein

$$\frac{P_{SO_2}}{P_{SO_3}} = C, \text{ also}$$

$$C = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}.$$

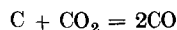
$K_1$  und  $K_2$  sind uns bekannt, und damit können wir  $C$ , das Verhältnis der Konzentrationen von  $SO_2$  und  $SO_3$ , das sich über  $Fe_2O_3$  einstellt, berechnen. Wir erhalten so:

Temp.	C	Vol.-% $SO_3$
für $600^\circ$	$1,2 \times 10^{-5}$	0,0012
„ $800^\circ$	$3,0 \times 10^{-5}$	0,03

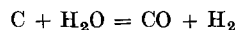
Es sind also ganz minimale Beträge von Anhydrid, die bei der Reduktion von  $Fe_2O_3$  entstehen können. Leiten wir bei  $800^\circ$   $SO_2$  über  $Fe_2O_3$ , so enthält das Gas beim Austritt aus dem Apparat im Maximum 0,03%  $SO_3$ . Mit diesem Resultate erhalten die am Anfange dieses Kapitels mitgeteilten Versuche, die jedoch keine Gleichgewichtsbestimmungen sein sollten, ihre natürliche Erklärung. Mit der Erkenntnis dieses Gleichgewichts und der Feststellung seiner Lage erscheint die Reduktion des Eisenoxyds durch schweflige Säure in ganz anderem Lichte. Es ist durchaus nicht die glatte Reaktion, die man früher wohl annehmen mochte. Um Eisenoxyd vollkommen in Oxyduloxyd überzuführen, bedarf es ungeheurer Mengen von Schwefeldioxyd, und das jeweils über dem Gase stehende Gas hat seine reduzierende Kraft eingebüßt, wenn nur geringe Mengen  $SO_3$  — bei  $800^\circ$  wie wir sahen 0,03%  $SO_3$  — entstanden sind. Umgekehrt aber können wir bei der Oxydation von  $Fe_2O_4$  durch Anhydrid dies letztere nahezu vollkommen ausnutzen. Erst wenn nur noch 0,03%  $SO_3$  übrig geblieben sind, ist es unmöglich, bei  $800^\circ$  mit dem Gase noch weitere Mengen  $Fe_3O_4$  zu oxydieren. Was also bei den Temperaturen des Eisenoxydkontaktprozesses im Vordergrund steht, ist nicht die Reduktion des Eisenoxyds, sondern die Oxydation des Oxyduloxys durch Anhydrid. Sie kann bei jenen Temperaturen als praktisch vollkommen verlaufende Reaktion betrachtet werden, der gegenüber der nicht umsetzbare Restbetrag an  $SO_3$  nicht von Belang ist.

Nun erhebt sich die Frage: Welche Schlüsse sind aus dieser Sachlage für die Betrachtung der Eisenoxydkatalyse zu ziehen? Aber diese Frage ist

bei unseren jetzigen Kenntnissen nicht leicht zu beantworten. Nimmt man an, daß der aus dem Eisenoxyd abdissoziierte Sauerstoff das Schwefeldioxyd oxydiert, so kann man sagen, daß bei dem großen Sauerstoffgehalt des Röstgases die fragliche Dissoziation nicht eintreten kann. Greift man den anderen Teil des Gleichgewichts heraus, das Verhältnis  $SO_2/SO_3$ , so würde uns das sagen, daß die Oxydation des  $SO_2$  bald zum Stillstand kommen müsse. Jedoch trifft eine solche Auffassung kaum das Richtige. Wir sind gewohnt, im Gleichgewicht nicht einen reaktionslosen Zustand zu sehen. Auch hier nehmen wir ein fortgesetztes Reagieren an, bei dem die beiden entgegengesetzten Reaktionen mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen. Es wird also wohl immer  $Fe_3O_4$  aus  $Fe_2O_3$  gebildet werden, und jenes kann beim vorliegenden Sauerstoff sofort oxydiert werden. Die Lage des Gleichgewichts  $3Fe_2O_3 + SO_2 = 2Fe_3O_4 + SO_3$  schließt also nicht aus, daß die Überführung des  $SO_2$  in  $SO_3$  auf die Bildung und Oxydation von  $Fe_3O_4$  zurückzuführen ist. Aber jene Umstände, aus der die rein mechanische Auffassung des Gleichgewichts eine vollkommene Verhinderung der betreffenden Reaktionen liest, werden doch eine bedeutende Verzögerung veranlassen. Die Konzentrationen der Molekülararten, denen die genannte Zwischenreaktion die Rolle der wirksamen Bestandteile zuweist, sind, wie wir sahen, ungeheuer klein und würden darum schon eine sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit bedingen. Die Teilreaktionen werden aber nun noch dadurch, daß ihre Reaktionsprodukte in großem Überschuß vorhanden sind, bedeutend gehemmt. Demnach mag es schon aus diesen Gründen unwahrscheinlich erscheinen, daß die Eisenoxydkatalyse auf diesem Wege zustande kommt. Der springende Punkt scheint mir aber der Umfang des Temperaturgebietes zu sein, in dem sich die Katalyse vollzieht. Wir haben bei  $600^\circ$  aus dem Eisenoxyd hervorgehend eine Sauerstoffkonzentration von  $1,31 \cdot 10^{-10}$  Vol.-%. Diese Konzentration ist von einer Kleinheit, daß sie sich, wie mir scheint, schon unserer Vorstellung entzieht. Vergleichsweise seien die Konzentrationen des Sauerstoffs genannt, die der Dissoziation der Kohlensäure und des Wassers entstammen, und die die Reaktionen



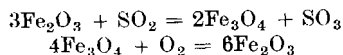
und



veranlassen. Diese Reaktionen verlaufen bei  $800^\circ$  mit meßbarer, aber mäßiger Geschwindigkeit, gegründet auf eine Sauerstoffkonzentration von  $5,10^{-5}\%$  resp.  $6,10^{-5}\%$ , während diese über Eisenoxyd  $1,3 \cdot 10^{-5}\%$  ist. Nun nehmen diese Konzentrationen mit fallender Temperatur sehr rasch ab. Außerdem aber wird die Reaktionsgeschwindigkeit geringer, so sehr, daß sie bei den meisten Reaktionen bei einem Temperaturabfall um  $10^\circ$  auf die Hälfte sinkt, selbst wenn die Konzentration der wirksamen Bestandteile die gleiche ist. So kommt es, daß die genannten Reaktionen sehr bald in ein Gebiet kommen, wo ihre Geschwindigkeit unendlich gering ist. Die Eisenoxydkatalyse aber existiert, wie wir sehen werden, bis zu  $230^\circ$  herab!

Faßt man alle diese Überlegungen und Beobachtungen zusammen, so erscheint es sehr zweifel-

haft, daß die Eisenoxydkatalyse durch die Zwischenreaktionen:



veranlaßt werde.

#### Kapitel. 6. Die Bildung von Ferrisulfat aus $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{SO}_2$ und $\text{O}_2$ .

Was bis jetzt der Annahme, daß die Eisenoxydkatalyse durch die Bildung und Zersetzung von Ferrisulfat bedingt werde, widerspricht, ist lediglich der Widerspruch zwischen L u n g e s Ausbeutezahlen und unseren auf das Ferrisulfatgleichgewicht gegründeten Ausbeuteberechnungen. Nun haben wir bereits darauf hingewiesen, daß sich diese Differenz dadurch erklären ließe, daß bei L u n g e s Versuchen schon vor der eigentlichen Ausbeutemessung das Eisenoxyd in dem Maße in Ferrisulfat umgewandelt ist, daß eine merkliche  $\text{SO}_3$ -Aufnahme im Kontakt nicht mehr stattfinden kann. Es war darum zu prüfen, ob denn aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  so leicht Ferrisulfat entstände, und bei welcher Temperatur diese Bildung merklich wurde.

Zur vorläufigen Orientierung wurden zunächst einige Versuche in kleinem Maßstabe ausgeführt. Das Eisenoxyd wurde in eine enge U-Röhre, die im Dampf von siedendem Schwefel, Diphenylamin oder Nitrobenzol hing, gebracht. An die U-Röhre schloß sich einerseits eine Buntbürette, die über Paraffinum liquidum das Gemisch von ungefähr 80 Teilen Luft und 30 Teilen  $\text{SO}_2$  enthielt. An dem anderen Ende der U-Röhre war eine zweite U-Röhre angesetzt, an deren unterstem Punkt ein Gummischlauch in Verbindung mit einem kleinen Trichter angebracht war, durch den Quecksilber eingefüllt werden konnte. Diese zweite U-Röhre spielte auf diese Weise die doppelte Rolle eines Hahns und eines Manometers. Wurde der Quecksilbertrichter gesenkt, so wurde der Durchgang durch das zweite U-Rohr freigegeben. Der Apparat wurde mit dem künstlichen Röstgas aus der Bürette ausgeblasen, alsdann durch Heben des Trichters abgeschlossen. Dann wurde durch Erhitzen des Siedemittels [ $\text{S}_4$ ;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$ ] das Eisenoxyd auf konstante Temperatur gebracht. Trat nun eine Sulfatbildung ein, so mußte der sich im zweiten U-Rohr äußernde Druck sinken. War ein gewisser Unterdruck eingetreten, so wurde neues Gasgemisch nachgegeben. Da sich auf diese Weise der Stickstoff anreicherte und nur immer geringer werdende Nachfüllungen erlaubte, wurde der Apparat von Zeit zu Zeit wieder ganz mit frischem Gasgemisch unter Senken des Quecksilbertrichters gefüllt. Auf diese Weise konnte sogleich mit kleinen Mengen die zu erwartende Vereinigung erkennbar gemacht werden.

Die folgenden drei Versuche wurden in dieser Weise ausgeführt. Das dabei verwendete Eisenoxyd, durch Zersetzung von Sulfat erhalten, enthielt 2,45%  $\text{SO}_3$ .

1. Temperatur 450°; Einwirkungsdauer 8 Stunden.

Das kleine Manometer zeigte dauernd ein Sinken des Druckes. Nach dem Versuch wird in einer Probe des Eisenoxyds der  $\text{SO}_3$ -Gehalt bestimmt.

Zur Analyse verwandt . . . . . 0,0522 g  
und darin gefunden wurde  $\text{SO}_3$  . . . 0,0724 g  
also . . . . . 47,56%  $\text{SO}_3$   
Vorher schon vorhanden  $\frac{53,7 \times 2,5}{100} = 1,34\%$   $\text{SO}_3$

Gebunden . . . . . 46,22%  $\text{SO}_3$   
Ferrisulfat enthält . . . . . 60,—%  $\text{SO}_3$

2. Temperatur 300°; Dauer: 12 Stunden.

Auch hier zeigte das Manometer an, daß, wenn auch langsam,  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  vom  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gebunden wurden.

Zur Analyse kamen 0,449 g Rückstand, diese gaben 0,3310 g  $\text{BaSO}_4$

$$= 0,1135 \text{ g } \text{SO}_3 = 25,3\% \text{ } \text{SO}_3$$

Vorhanden waren . . .  $76,6 \times \frac{2,5}{100} = 1,9\%$   $\text{SO}_3$

Aufgenommen wurden . . . . . 23,4%  $\text{SO}_3$   
Ferrisulfat enthält . . . . . 60,0%  $\text{SO}_3$

3. Temperatur 205°; Dauer: 8 Stunden.

Während der langen Reaktionszeit von 8 Stunden konnte keine Druckabnahme beobachtet werden.

Die Analyse des Rückstandes ergab keine Zunahme des  $\text{SO}_3$ -Gehalts. Bei 200° ist also die Geschwindigkeit der Ferrisulfatbildung aus  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  so gut wie 0 geworden.

Der Versuch wurde mit einem Eisenoxyd wiederholt, das durch Zersetzung von Eisennitrat hergestellt war. Auch hier konnte eine Sulfatbildung nicht beobachtet werden.

Diese drei Versuche zeigen deutlich, daß schon bei relativ sehr niedrigen Temperaturen die Aufnahme von  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  durch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vor sich geht. Bei 450° ist die Reaktionsgeschwindigkeit schon recht merklich. Berücksichtigt man, daß das auf der Oberfläche der Eisenoxydteilchen abgelagerte Sulfat die weitere Sulfatbildung im Innern stark hemmt, so kann man sagen, daß das Eisenoxyd bei 450° nahezu vollkommen in Sulfat verwandelt wurde. Diese Versuche dürfen es also wohl möglich erscheinen lassen, daß der Ferrisulfatbildung die Rolle der beschleunigenden Zwischenreaktion zufalle. Um mit den anderen Möglichkeiten vergleichen zu können, schien es nicht unwichtig, den Punkt, bei dem die Reaktion merklich wird, noch genauer festzulegen. Diese Versuche wurden in einer elektrisch geheizten Röhre ausgeführt, in die ein mit einer gewogenen Menge Eisenoxyd gefülltes Schiffchen gestellt wurde. Das aufgenommene  $\text{SO}_3$  konnte direkt durch Wägen bestimmt werden. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Temp.	Versuchsdauer Stunden	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ g	Gewichtszunahme
260	8	0,3822	0,0158
230	12	0,2530	0,0032
230	12	0,3122	0,0008
200	8	0,2950	0,0000
200	8	0,4120	0,0000

Demnach beginnt die Aufnahme von  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  durch Eisenoxyd ungefähr bei 230° in Erscheinung zu treten. Vergleicht man hiermit die Ergebnisse des letzten Kapitels, so wird man der Ferrisulfatbildung eher die Rolle der beschleunigenden

Zwischenreaktion zuweisen, als der dort besprochenen Reduktion. Die Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeit rechtfertigen diesen Schluß vollkommen. Aber wir wissen nicht, ob die Ferrisulfatbildung wirklich primär erfolgt, oder ob ihr ein anderer katalytischer Vorgang vorangeht, der Anhydrid hervorbringt, das dann erst in zweiter Linie vom Eisenoxyd aufgenommen würde. Sind Lunge's Versuche nicht durch eine vorzeitige Sulfatbildung gestört, so enthielten sie die Andeutung, daß hier ein Vorgang eingreift, der in der Zeiteinheit mehr  $\text{SO}_3$  erzeugt, als das Oxyd gleichzeitig binden kann, und der so Ausbeuten liefert, die die  $\text{SO}_3$ -Tensionen des Ferrisulfats wesentlich überragen. Die Entscheidung dieser Frage konnten nur neue Ausbeutebestimmungen erbringen, die mit möglichst sulfatfreiem Oxyd bei wechselnder Strömungsgeschwindigkeit angestellt wurden, und die durch entsprechende Bestimmungen eine genaue Bilanz über den Verbleib der in den Prozeß eingehenden Gase aufzustellen ermöglichten.

#### Kapitel 7. Neue Ausbeuteversuche.

Nach dem eben Gesagten erforderten diese Versuche eine Anordnung, die ermöglichte, die Zusammensetzung des Gases während des Versuches konstant zu halten und genauen Aufschluß über die Zusammensetzung des Gemisches und die angewandte Menge zu erhalten.

Die Herstellung und Aufbewahrung des künstlichen Röstgases geschah in einem geeichten Glockengasometer aus Zinkblech, bei dem Paraffinum liquidum als Sperrflüssigkeit dient. Das Gasometer wurde zum großen Teil mit Luft gefüllt und dann aus einer Bombe die entsprechende Menge  $\text{SO}_2$  zugegeben. Die Füllung blieb dann vor der Verwendung über Nacht stehen, um eine vollkommen gleichmäßige Mischung und den Ausgleich mit dem ziemliche Mengen von  $\text{SO}_2$  absorbierenden Paraffinöl herbeizuführen. Da durchweg gleichartige Gasgemische Verwendung fanden, kam der letztgenannte Einfluß nur sehr wenig in Betracht.

Zur Analyse des Gasgemisches diente eine mit zwei Hähnen versehene mit Quecksilber ausgewogene Gasbürette, deren enge Rohransätze zweimal im rechten Winkel gebogen waren. So war es möglich, die Bürette mit dem Gasgemisch zu füllen, während sie in Wasser von bekannter Temperatur lag. Nach der Füllung wurden die Hähne geschlossen und der  $\text{SO}_2$ -Gehalt mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung und  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat titriert. Einem Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$ -n. Jod entsprechen

$$1,12 \frac{Tw \cdot 760}{273 \cdot b} \text{ ccm}$$

gasförmigen Schwefeldioxyds, wobei Tw die Temperatur des Wassers, in dem die Bürette lag, und b der beim Abmessen vorliegende Barometerstand ist. Die Differenz zwischen dem ausgewogenen Inhalt der Bürette und dem gefundenen  $\text{SO}_2$  ist Luft.

Der Messung der zum Versuch dienenden Gasmenge war besondere Sorgfalt zuzuwenden. Diesem Zwecke diente die im folgenden beschriebene Einrichtung, die im wesentlichen aus einer ca. 150 ccm fassenden Pipette

bestand. Der untere enge Rohransatz enthielt einen Hahn. Der obere Rohransatz war von weiterem Querschnitt, damit in ihm der eine Schenkel eines aus Glasröhren zusammengesetzten Kreuzstückes mittels eines Stopfens eingesetzt werden konnte. Die wagerechten Schenkel standen einerseits mit dem Gasometer, andererseits mit der Kontaktrohre in Verbindung. Durch die senkrecht stehenden Schenkel wurde die fein ausgezogene Röhre eines Tropftrichters eingeführt und mit einem Gummischlauch vollkommen schließend abgedichtet. Der Hauptteil des Apparates wurde in einen Zylinder mit Eis gesetzt, um ihn dauernd auf konstanter Temperatur zu halten. Der Gebrauch der Einrichtung gestaltete sich nun folgendermaßen. Zunächst wurde die Pipette mit Quecksilber gefüllt. Dann wurde der Apparat mit dem Gasgemisch ausgeblasen. Während nun der Tropftrichter geschlossen war, ließ man die Verbindung mit dem Gasometer hergestellt und füllte durch Ablassen des Quecksilbers die Pipette mit dem Gasgemisch. Diese Füllung blieb zunächst unbenutzt. Der Versuch wurde vielmehr, nachdem das Kontaktrohr die gewünschte Temperatur hatte, mit Gasgemisch eingeleitet, das direkt aus dem Gasometer durch die wagerechten Schenkel des Kreuzstückes entnommen war. Nachdem der Versuch auf diese Weise einige Zeit im Gang war, wurde die Verbindung mit dem Gasometer unterbrochen, die eine bestimmte Menge Jod enthaltende Vorlage möglichst rasch angesetzt und nun durch Eintropfen von Quecksilber das Gasgemisch aus der Pipette verdrängt. Im Tropftrichter war über dem Hahn eine Marke angebracht, bis zu der das Quecksilber im Trichter stand, und man ließ soviel zutropfen, bis das Quecksilber nach dem Versuch das gleiche Niveau erreicht hatte. Alles Quecksilber, das in der Zwischenzeit in den Apparat gegeben war, hatte also Gas verdrängt. Diese Quecksilbermenge war gewogen und ergab ohne weiteres durch Division mit 13,59 das Volumen des Gasgemisches.

Die Kontaktmasse wurde durch Zersetzung von Ferrosulfat hergestellt. Um den ganzen Querschnitt der Röhre mit der Masse anfüllen zu können, ohne zu großen Widerstand im Apparat zu haben, wurden kleine Bimssteinstücken (ca. 3 mm) mit konzentrierter Ferrosulfatlösung imprägniert, getrocknet und bei ca.  $600^\circ$  im Luftstrom erhitzt, bis keine  $\text{SO}_3$ -Dämpfe mehr austraten. Für den Versuch selbst war die Masse in einer Porzellanröhre untergebracht, die ihrerseits im elektrischen Ofen lag. Die 10 cm lange Schicht der Masse entsprach dem heißesten Teil des Ofens, der kaum Temperaturdifferenzen zeigte. Die Temperatur wurde an der Stelle gemessen, an der die Gase die Kontaktmasse verließen.

Die Analyse des resultierenden Gasgemisches wurde in der üblichen Weise vorgenommen, indem es durch eine gemessene  $\frac{1}{10}$ -n. Jodmenge ging, die mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat zurücktitriert wurde. Hierauf wurde die entstandene Säure mit  $\frac{1}{10}$ -n. Baryt titriert. Der Jodverbrauch zeigt uns die nicht umgesetzte Schwefelsäure an. Die Differenz zwischen dem Barytverbrauch und dem Doppelten des Jodverbrauchs gibt uns die Menge des erhaltenen  $\text{SO}_3$ . Die Summe von  $\text{SO}_3$  und  $\text{SO}_2$  müßte normalerweise gleich der an-

Tabelle 18.

Neue Ausbeuterversuche.

Nr.	1	2	Temp. im Ofen	Angewandt								erhalten						16	17	18
				SO <sub>2</sub> -Ge- halt des Gases in %	Gas- menge in ccm	Darin			frei SO <sub>2</sub> ccm	frei SO <sub>2</sub> ccm	im Sulfat SO <sub>2</sub> ccm	frei SO <sub>3</sub> %	frei SO <sub>3</sub> %	im Sulfat SO <sub>2</sub> %	SO <sub>3</sub> frei mm Hg					
						SO <sub>2</sub> ccm	O <sub>2</sub> ccm	N <sub>2</sub> ccm												
Dauer des Ver- suches	Bar, mm Hg															Tension des Ferri- sulfats	$\frac{C_2^2O_2 \times CO_2}{C_2^2O_2}$ im Gas	K nach Bodenstein		
Min.																				

Eisenoxyd als Kontaktmasse.

1	14	754	500	8,65	142,72	12,35	27,25	103,15	0,14	9,92	2,29	1,13	80,31	18,54	0,76	0,18	940	3,4 × 10 <sup>-4</sup>
2	23	750	500	8,59	141,62	12,15	27,04	102,4	0,22	6,27	5,66	1,84	51,6	46,58	1,26	0,18	148	3,4 × 10 <sup>-4</sup>
3	35	749,5	500	10,08	140,40	14,14	26,37	99,90	0,28	6,15	7,71	1,98	43,44	54,64	1,63	0,18	94	3,4 × 10 <sup>-4</sup>
4	65	750	500	8,58	141,62	12,15	27,04	102,4	—	0,45	11,70	—	3,75	96,17	—	0,18	—	3,4 × 10 <sup>-4</sup>
5	12	746	560	8,74	140,90	12,37	26,86	101,64	0,88	5,90	5,59	7,18	48,2	45,4	4,7	1,42	80,—	3,0 × 10 <sup>-8</sup>
6	15	746	560	8,74	140,90	12,37	26,86	101,64	0,92	2,95	9,10	7,46	19,10	73,9	4,9	1,42	1,1	3,0 × 10 <sup>-8</sup>

Ferrisulfat als Kontaktmasse.

7	20	745	580	10,51	140,65	14,78	26,31	99,57	2,38	12,99	—	16,10	87,89	—	12,6	2,7	28	5,5 × 10 <sup>-8</sup>
8	23	751	560	9,59	141,93	13,61	26,82	101,5	1,68	11,64	—	12,34	85,56	—	8,9	1,4	9,3	3,0 × 10 <sup>-8</sup>
9	33	741	560	10,72	139,5	14,97	26,04	98,56	1,69	13,67	—	11,29	91,34	—	9,—	1,4	11,2	3,0 × 10 <sup>-8</sup>
10	35	751,5	580	9,5	141,88	13,48	26,84	101,57	1,90	11,93	—	14,10	88,51	—	10,—	2,7	8,5	5,5 × 10 <sup>-8</sup>

Basisches Ferrisulfat als Kontaktmasse.

11	12	750	550	9,68	140,8	13,64	26,58	100,6	1,16	7,46	5,02	8,53	54,68	36,79	6,2	1,02	7,5	1,8 × 10 <sup>-8</sup>
12	28	750	550	9,68	140,8	13,64	26,58	100,6	0,98	3,02	9,64	6,45	22,16	71,31	5,2	1,02	1,6	1,8 × 10 <sup>-8</sup>
13	54	749	550	9,54	141,8	13,53	26,8	101,5	1,02	0,45	12,06	7,53	3,31	89,16	5,4	1,02	3,3 × 10 <sup>-2</sup>	1,8 × 10 <sup>-8</sup>



gewandten  $\text{SO}_2$ -Menge sein. In unseren Versuchen ist (abgesehen von denen mit Ferrisulfat) ein bedeutender Verlust an  $\text{SO}_2$  zu konstatieren, den wir als durch Sulfatbildung entstanden betrachten. Es waren auch Einrichtungen getroffen, um das durch Jod oxydierte Gas aufzufangen, zu messen und den darin enthaltenen Sauerstoff zu bestimmen. Es zeigte sich jedoch, daß die Genauigkeit der angewandten Methode die Umständlichkeit ihrer Anwendung nicht rechtfertigt.

Die Resultate, die diese Versuche ergaben, sind in Tabelle 18 zusammengestellt. Die Bedeutung der einzelnen Zahlen ist durch die Aufschriften der einzelnen Kolonnen klar gemacht. Betrachten wir zunächst die wirkliche  $\text{SO}_3$ -Ausbeute, die in Kolonne 9 in Kubikzentimetern und in Kolonne 12 in Prozenten des angewandten  $\text{SO}_2$  ausgedrückt ist, so fällt auf, daß diese sowohl in den bei  $500^\circ$  angestellten Versuchen 1—4, wie bei  $560^\circ$  in Versuch 5 und 6 auffallend niedrig ausgefallen ist. Wir erhalten in den erzielten Gasen nur 1,1—2% resp. 7,2—7,5% des angewandten  $\text{SO}_2$  in gasförmig aus dem Apparat austretendes  $\text{SO}_3$  umgesetzt. Der Betrag, den wir an unverändertem  $\text{SO}_2$  wieder erhalten (Kol. 10 und 13 der Tabelle), ist in den einzelnen Versuchen sehr verschieden und zeigt sich in ausgeprägter Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Je länger das Gas über dem Katalysator verweilt, um so geringer ist der Betrag  $\text{SO}_2$ , der die Kontakttröhre unverändert verläßt. Während bei einer Reaktionsdauer von 14 Minuten bei  $500^\circ$  80% des  $\text{SO}_2$  als solches wieder austreten, sind dies nach 35 Minuten nur 43,44% und nach 65 Minuten gar nur noch 3,8% des ursprünglich vorhandenen. Kol. 11 resp. 14 der Tabelle zeigt nun deutlich, daß der größte Teil des umgesetzten  $\text{SO}_2$  unter Sulfatbildung verschwindet. Selbst bei der geringen Reaktionsdauer von 14 Minuten verschwinden auf diesem Wege ca. 20%, bei kleinerer Strömungsgeschwindigkeit ist die Sulfatbildung aber noch beträchtlich größer, so daß bei 65 Minuten Versuchsdauer praktisch nur Sulfat gebildet ist. Diese Versuche zeigen also deutlich, daß der Eisenoxydkontaktprozeß von einer starken Sulfatbildung, die die Ausbeute wesentlich beeinflusst, begleitet sein kann, und illustrieren so eindringlich unsere früheren Ausführungen<sup>29)</sup>. Sie enthalten aber auch Andeutungen über den Mechanismus der Reaktion. Wenn wir die Konzentrationsverhältnisse im austretenden Gas betrachten und mit den erhaltenen Werten den Ausdruck:

$$\frac{(\text{SO}_2)^2 \cdot \text{O}_2}{(\text{SO}_3)^2 \cdot \text{V}}$$

bilden, so zeigen die erhaltenen Werte, die in Kolonne 17 mitgeteilt sind, wie das Gas mehr und mehr dem Gleichgewicht zustrebt, das bei  $500^\circ$  durch die Konstante  $3,4 \times 10^{-4}$  gekennzeichnet ist. Die erhaltenen K-Werte fallen rasch von 940 auf 148 und weiter. Freilich trägt zu dieser Einstellung des Gleichgewichts im Gasraum wesentlich das Verschwinden des  $\text{SO}_2$  als Sulfat bei. Die Hauptsache jedoch bleibt, daß die Zusammensetzung des Gases

dem Gleichgewicht der Gasbestandteile unter sich entgegenstrebt.

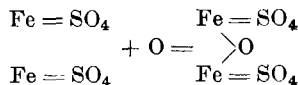
Ganz im Gegensatz zu dieser normalen Erscheinung finden wir nun, daß das Gleichgewicht der Gase gegenüber  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sich nicht so leicht einstellt. Schon bei der geringsten Versuchsdauer beträgt die  $\text{SO}_3$ -Ausbeute ein Mehrfaches des Betrages, der der  $\text{SO}_3$ -Tension des Ferrisulfates entspricht. Man erhält bei 14 Minuten Versuchsdauer und  $500^\circ$  eine Ausbeute, die 0,8 mm Hg entspricht, anstatt 0,2 (Kol. 15 und 16). Anstatt daß nun aber, wie zu erwarten ist, bei längerer Versuchsdauer die Ausbeute dem der Ferrisulfattension entsprechenden Werte entgegenstrebt, wird sie immer größer und erhebt sich noch weiter über die  $\text{SO}_3$ -Tension hinaus. Erst bei der längsten Versuchsdauer, wo überhaupt ein vollkommener Umsatz erzielt wurde, sinkt die Ausbeute auf den bei der Versuchsanordnung nicht mehr bestimmbaren Tensionswert.

Wir sehen also: das Gleichgewicht der Gasbestandteile unter sich stellt sich rascher ein, als das Gleichgewicht zwischen Gas und Katalysator. Mit anderen Worten: Es wird in bestimmter Zeit mehr  $\text{SO}_3$  durch Katalyse produziert, als das Eisenoxyd gleichzeitig binden kann. Damit fällt aber auch die Annahme, daß die Katalyse den Weg über das Eisensulfat einschlägt. Die Versuche zeigen, daß das Anhydrid primär gebildet und dann erst vom Eisenoxyd gebunden wird.

Ein derartiges Verhalten ist übrigens durchaus nicht ohne Analogie. F. Haber<sup>30)</sup> hat schon darauf hingewiesen, daß beim technischen Wassergasprozeß die Kohle das Gleichgewicht im Gas herbeiführt, ohne daß das Gleichgewicht zwischen Gas und Kohle sich einstellt.

Es ist mit diesem Ergebnis erklärt, daß man bei entsprechenden Strömungsgeschwindigkeiten höhere Ausbeuten erhalten kann, als die Tensionen des Ferrisulfates erwarten lassen, wie das in der Tat bei den Versuchen von Lunge und Reinhardt der Fall war. (Siehe Kapitel 4 dieser Arbeit.)

Außer den oben mitgeteilten Ausbeutebestimmungen wurden noch einige Versuche mit anderen Katalysatoren ausgeführt. Es kam noch Ferrisulfat zur Verwendung. Ferner gelang es uns, durch vorsichtige Oxydation von Ferrosulfat ein basisches Ferrisulfat von ausgesprochener Eigenart, das an anderem Ort beschrieben werden soll, zu erhalten. Es bildet sich nach folgendem Schema



Die Versuche sind in Tabelle 18 in gleicher Weise wie die Eisenoxydversuche zusammengestellt. Sie bieten ein besonderes Interesse, zeigen jedoch, daß auch die Sulfate des Eisens katalytisch die Vereinigung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  herbeiführen. Das ist auch von technischem Interesse, besonders für das früher beschriebene Verfahren von Höchst und das von Hilbert und Bayer. A.-G. für chem. und landw.-chem. Fabrikate.

<sup>29)</sup> Siehe Kapitel 3 dieser Arbeit.

<sup>30)</sup> Thermodynamik technischer Gasreaktionen.

### Kapitel 8. Die Adsorption des Schwefeldioxyds an Pyritabbränden.

Nachdem die bisher mitgeteilten Versuche gezeigt hatten, daß die hauptsächlich in Frage kommenden Theorien des Eisenoxydkontaktprozesses sehr wenig Wahrscheinlichkeit für sich hatten, mußten noch andere Möglichkeiten ins Auge gefaßt werden. Als solche kam die Annahme in Betracht, daß, wie dies nun von Bodenstein für Platin für wahrscheinlich gehalten wird, der Katalyse eine Verdichtung der reagierenden Gase auf der Kontaktsubstanz zugrunde liege. Beim Pyritabbrand ist eine Adsorptionsfähigkeit bis jetzt nicht nachgewiesen. Seine Hygroskopizität ist jedoch bekannt. Nun ist zwar die Hygroskopizität bis jetzt mit den Adsorptionserscheinungen nicht in theoretische Verbindung gebracht, und nach den bis jetzt vorliegenden Versuchen über die Abhängigkeit der Hygroskopizität vom Partialdruck des Wasserdampfes scheint es fast, als ob eine solche Beziehung nicht bestände. Immerhin glaubten wir, in der Hygroskopizität der Abbrände eine Andeutung sehen zu dürfen für die Neigung, gewisse Gase anzuziehen, und haben darum auch geprüft, ob Pyritabbrand vielleicht Schwefeldioxyd adsorbiere.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß in einem mit Pyritabbränden ganz erfüllten Raum ein unter bestimmten Bedingungen des Drucks und der Temperatur gemessenes Volumen  $\text{SO}_2$  gedrückt und nun die Druckänderung beobachtet wurde. Ebenso konnte natürlich aus dem mit Abbrand gefüllten Raum eine bestimmte Menge  $\text{SO}_2$  entnommen werden. Um Störungen zu vermeiden, wurde der mit Abbrand angefüllte Raum vor Beginn der Versuche unter gleichzeitigem Erhitzen evakuiert. Um nun den beim Versuche erhaltenen Druck mit dem theoretisch zu erwartenden vergleichen zu können, mußte das vom Abbrand nicht erfüllte freie Volumen, das „Porenvolumen“, wie wir es nennen wollen, bekannt sein. Dieses durch Auswägen zu bestimmen, ist kaum möglich. Die Ermittlung auf Grund des Abbrandgewichtes und seines spez. Gewichtes erschien uns zu ungenau. Wir benutzten deshalb dieselbe Versuchsanordnung, wie sie der Adsorptionsbestimmung dienen sollte, und ermittelten das Porenvolumen durch folgende Überlegung.

Das Porenvolumen des zur Messung dienenden Abbrandraums sei  $V$ , der Druck, unter dem es sich befindet,  $p_1$ .

Nun werde ein Volumen  $v_1$ , das beim Barometerstand  $b$  gemessen ist, in den Raum hineingepreßt und hierauf der Druck  $p_2$  beobachtet, dann ist:

$$Vp_2 = Vp_1 + v_1b,$$

$$V = \frac{v_1 \cdot b}{p_2 - p_1}.$$

Nun ist noch zu berücksichtigen, daß die Volumina bei verschiedener Temperatur gemessen sind. Bedeutet  $T_w$  die Temperatur der Abbrandpipette und  $T_L$  der Meßbürette für Zufuhr und Entnahme des Gases, so erhalten wir für das Porenvolumen folgende Formel:

$$V = \frac{v \cdot b \cdot T_w}{(p_2 - p_1) \cdot T_L}.$$

Auf diese Weise sind die Resultate erhalten, die in Tabelle 19 zusammengestellt sind.

Tabelle 19.

#### Versuche mit Luft.

Bestimmung des Porenvolumens der mit Abbrand gefüllten Pipette.

Nr.	Druck vor dem Versuch $p_1$	Änderung der Füllung der Füllung + entnommen $V_1$	Druck nach Änderung der Füllung $p_2$	Temperatur der Abbrand-Pipette (abs.) $T_w$	Temperatur der Meßbürette (abs.) $T_L$	Porenvolumen $V_n$
1.	75,4	+34,07	113,25	289,0	293,0	66,94
2.	75,4	+33,92	109,32	292,0	296,0	67,10
3.	75,4	+34,06	112,90	293,5	296,5	67,43
4.	75,4	+33,87	112,75	294,0	296,5	67,44
5.	75,4	+34,12	113,18	294,0	295,5	67,38

Mittel: 67,26

Das Porenvolumen der verwendeten Abbrandpipette beträgt also: **67,26** cm. Diese Größe könnten wir nun dazu benutzen, um die Drucke zu berechnen, die bei einer bestimmten Zugabe oder Entnahme von  $\text{SO}_2$  sich einstellen. Übersichtlicher wird der Vergleich jedoch, wenn wir, genau wie wir für Luft das Porenvolumen bestimmt haben, auch hier verfahren. Existiert nun eine Adsorption des  $\text{SO}_2$  am Pyritabbrand, so müssen wir scheinbar ein größeres Porenvolumen erhalten als bei Luft.

Nennen wir das Porenvolumen bei Luft  $V_n$  und das scheinbare Porenvolumen, das wir bei  $\text{SO}_2$  erhalten  $V_{\text{SO}_2}$ , so ist also  $V_{\text{SO}_2} - V_n$  adsorbiert worden. Der Bruchteil  $x$ , der adsorbiert wurde, ist also:

$$x = \frac{V_{\text{SO}_2} - V_n}{V_{\text{SO}_2}} = 1 - \frac{V_n}{V_{\text{SO}_2}}$$

In Tabelle 20 findet sich eine große Anzahl von Versuchen zusammengestellt, die die Adsorption des  $\text{SO}_2$  an Pyritabbränden bei gewöhnlicher Temperatur zeigen. Es geht daraus deutlich hervor, daß Pyritabbrand die  $\text{SO}_2$  in erheblichen Mengen (mehr als 10% der angewandten  $\text{SO}_2$ ) an seiner Oberfläche adsorbiert. Die Tabelle 19 ist nach den Enddrucken, die sich bei den einzelnen Versuchen einstellen, geordnet. Sie läßt jedoch einen Zusammenhang zwischen Gleichgewichtsdruck und adsorbierter Menge nicht erkennen. Ob man es also mit einer Adsorption im engeren Sinne, mit einer Gasaufnahme, die dem Gesetz

$$\frac{x}{m} = c \cdot p^n$$

folgt, zu tun hat, ist aus den Versuchen nicht zu erkennen. Aber noch weniger sind die Gesetze der festen Lösung erfüllt, die eine noch beträchtlichere Abnahme der aufgenommenen Menge bei abnehmendem Druck bedingen. Wir dürfen darum wohl von einer „Adsorption“ des Schwefeldioxyds sprechen. Die Größe dieser Adsorption erscheint als eine ganz beträchtliche. Sie ist so groß, daß eine Reaktionsbeschleunigung auf diesem Wege wohl erklärlich wäre. Aber wir müssen berücksich-

Tabelle 20.

## Versuche mit Schwefeldioxyd.

Feststellung etwaiger Adsorption von  $\text{SO}_2$  am Pyritabbbrand bei Zimmertemperatur.

Nr.	Druck vor dem Versuch $P_1$	Änderung der Füllung zugegeben + entnommen — $V_1$	Druck nach Änderung der Füllung $P_2$	Temperatur der Abbrand- pipette (absol.) $T_w$	Temperatur der Meßbürette (absol.) $T_L$	Schein- bares Poren- volumen $V_{\text{SO}_2}$	Adsorbierter Anteil $X$	Mittelwerte von $X$
1.	33,38	—19,60	<b>15,11</b>	292,5	296,5	78,16	<b>0,139</b>	0,122
2.	36,91	—13,30	<b>23,91</b>	294,0	296,0	75,16	<b>0,105</b>	
3.	51,94	—19,70	<b>33,38</b>	292,0	295,0	77,46	<b>0,132</b>	
4.	52,16	—15,70	<b>36,91</b>	293,9	295,5	75,73	<b>0,112</b>	
5.	55,00	—14,5	<b>41,1</b>	291,0	293,5	76,5	<b>0,121</b>	0,122
6.	56,88	—15,9	<b>41,69</b>	294,0	296,3	76,82	<b>0,124</b>	
7.	77,19	—26,85	<b>51,94</b>	290,3	295,3	77,07	<b>0,127</b>	0,133
8.	67,81	—16,8	<b>52,16</b>	293,5	296,3	78,65	<b>0,145</b>	
9.	88,62	—35,4	<b>55,00</b>	291,0	293,5	77,2	<b>0,129</b>	
10.	100,91	—33,67	<b>67,81</b>	293,0	294,5	74,85	<b>0,102</b>	0,132
11.	105,12	—29,8	<b>77,19</b>	290,0	294,8	77,38	<b>0,131</b>	
12.	108,7	—32,76	<b>77,21</b>	290,0	292,0	76,25	<b>0,118</b>	
13.	54,35	+24,8	<b>77,41</b>	292,5	295,0	78,91	<b>0,148</b>	
14.	73,96	+26,92	<b>100,91</b>	293,0	292,6	74,0	<b>0,091</b>	0,113
15.	73,73	+32,72	<b>105,12</b>	289,0	292,2	76,01	<b>0,115</b>	
16.	73,8	+36,02	<b>108,12</b>	288,0	290,9	76,74	<b>0,119</b>	
17.	83,8	+35,97	<b>108,32</b>	289,0	291,5	76,24	<b>0,118</b>	
18.	73,8	+36,32	<b>108,7</b>	289,5	292,5	76,02	<b>0,115</b>	

tigen, daß wir uns bei diesen Versuchen unterhalb der kritischen Temperatur und dazu nur wenig oberhalb des Siedepunktes der Schwefligsäure befinden. Es könnten dadurch wohl unverhältnismäßig viel stärkere Adsorptionen auftreten als bei

höheren Temperaturen. Es wurden infolgedessen noch Versuche bei  $98^\circ$  ausgeführt, wobei die Abbrandpipette dauernd in einem großen Becherglas mit siedendem Wasser hing. Die Resultate dieser Versuche enthält die Tabelle 21.

Tabelle 21.

## Versuche mit Schwefeldioxyd.

Feststellung etwaiger Adsorption von  $\text{SO}_2$  am Pyritabbbrand bei  $98^\circ$ .

Nr.	Druck vor dem Versuch $P_1$	Änderung der Füllung zugegeben + entnommen — $V_1$	Druck nach Änderung der Füllung $P_2$	Temperatur der Abbrand- pipette (absol.) $T_w$	Temperatur der Meßbürette (absol.) $T_L$	Schein- bares Poren- volumen $V_{\text{SO}_2}$	Adsorbierter Anteil $X$	Mittelwert von $X$
19.	48,16	—14,95	<b>28,5</b>	371,0	294,6	71,8	<b>0,064</b>	0,048
20.	63,4	—11,75	<b>38,5</b>	371,0	296,0	71,6	<b>0,060</b>	
21.	75,07	—14,95	<b>48,2</b>	371,0	294,0	71,5	<b>0,059</b>	
22.	87,55	—18,3	<b>63,4</b>	371,0	296,0	71,1	<b>0,054</b>	
23.	103,28	—20,8	<b>74,9</b>	371,0	293,5	69,5	<b>0,032</b>	
24.	86,95	+11,7	<b>103,28</b>	371,0	292,8	68,4	<b>0,016</b>	

Demnach findet auch bei  $98^\circ$  eine wohl bestimmbare Adsorption von  $\text{SO}_2$  durch Pyritabbbrände statt. Von der angewandten  $\text{SO}_2$ -Menge werden durchschnittlich 5% adsorbiert. Diese Größe kann nicht durch die Abweichung von den Gasgesetzen erklärt werden. Dies mögen folgende Zahlen zeigen, in denen die Werte des Produktes  $p_v$  bei verschiedenen Drucken und  $99,6^\circ$  nach Landolt-Börnstein (II. Aufl. 5., 273) mitgeteilt sind.

Wie man sieht, beträgt die Abweichung vom Gasgesetz bei  $100^\circ$  und bei der Steigerung des Druckes von 10 auf 12 Atm. nur 0,84% des anfänglichen Wertes. Die äußersten Grenzen, zwischen denen sich unsere Versuche bewegen, zeigen nur

eine Differenz von 1 Atm., und im Maximum ist der Druck nicht viel höher als 1 Atm. Nun aber

Tabelle 22.

Größe des Produkts  $p_v$  bei  $\text{SO}_2$  bei  $99,6^\circ$  und verschiedenen Drucken.

Druck Atm.	$p_v$	Abnahme in % des vorhergehenden Wertes
10	9440	
12	9360	0,84
14	8988	4,00
20	8060	10,4

zeigt die vorstehende Tabelle, daß die Abweichung mit steigendem Druck rasch anwächst. Ist also die Abweichung zwischen 10 und 12 Atm. nur 0,84%, so

kommt sie für die Versuchsbedingungen der Tabelle 21 überhaupt nicht in Betracht. Die Resultate dieser Tabelle können also durch die Abweichungen vom Gasgesetz nicht entstellt sein.

Jedoch befanden wir uns bei diesen Versuchen noch unterhalb der kritischen Temperatur des Schwefeldioxyds. Es war darum wichtig, festzu-

stellen, ob bei noch höherer Temperatur eine Adsorption zu konstatieren sei. Diese Versuche wurden im Dampf siedenden Nitrobenzols bei 209° ausgeführt. Wir befanden uns also hier 50° oberhalb des kritischen Punktes der Schwefligsäure. Die Versuche dürften darum entscheidend für die vorliegende Frage sein.

Tabelle 23.

Adsorption von SO<sub>2</sub> am Pyritabbrand bei 209°.

Nr.	Druck vor dem Versuch $P_1$	Änderung der Füllung zugegeben + entnommen — $V_1$	Druck nach Änderung der Füllung $P_2$	Temperatur der Abbrand- pipette (absol.) $T_w$	Temperatur der Meßbrette (absol.) $T_L$	Schein- bares Poren- volumen $V_{SO_2}$	Adsorbierter Anteil $X$	Mittelwert von $X$
25.	61,06	—17,3	31,25	478,0	293,5	70,86	<b>0,051</b>	} 0,038
26.	87,30	—20,75	50,85	478,0	293,0	69,61	<b>0,034</b>	
27.	95,50	—19,3	61,05	478,0	294,0	69,86	<b>0,037</b>	
28.	33,67	+30,4	87,30	478,0	294,0	69,25	<b>0,029</b>	

Wie Tab. 23 zeigt, konnten wir in der Tat auch bei 209° eine deutliche Adsorption der Schwefligsäure am Pyritabbrand konstatieren. Sie beträgt ungefähr 4% des angewandten SO<sub>2</sub>. Dies scheint eine immer noch recht bemerkenswerte Gasaufnahme des Pyritabbrandes darzustellen. Ob aber diese Größe genügt, um die beobachtete Reaktionsbeschleunigung hervorzubringen, kann nicht ohne weiteres entschieden werden. Jedoch machen Analogien dies wahrscheinlich.

Bodenstein hat für Platin folgende Adsorptionen des Anhydrids festgestellt:

Tabelle 24.

Adsorption des Anhydrids am Platin nach  
Bodenstein.

Gleichgewichts- druck	Adsorbiert in mm Hg	Adsorbierter Anteil $x$
207,0	46,2	0,18
369,9	35,9	0,09
377,5	29,4	0,07
427,6	75,4	0,15
526,4	32,5	0,06
468,2	33,6	0,06

Die Adsorption von Anhydrid am Platin bei 248° ist also nicht viel größer als die Adsorption von Schwefeldioxyd am Pyritabbrand, wie wir sie bei 100° gefunden haben. Die Adsorption am Platin schwankt zwischen 6 und 18% des angewandten Anhydrids. Nach den Gesetzmäßigkeiten, die Freundlich bei anderen Adsorptionsversuchen beobachtet hat, ist anzunehmen, daß das Schwefeldioxyd mit dem kleineren Molekül weniger adsorbiert wird, als Anhydrid. Bei 248° ist nun, wie aus Bodensteins Versuchen hervorgeht, die katalytische Vereinigung von SO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> eine recht mäßige. Diese wurde hervorgebracht durch eine Adsorption, die vermutlich kleiner als 6—18% ist.

Nun haben wir für die Adsorption am Pyritabbrand bei 209° 3—5% beobachtet. Für 248° würde diese, mit Rücksicht auf den sehr geringen Temperaturkoeffizienten der Adsorption noch etwas kleiner werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit der

Eisenoxydkatalyse ist nun bei 248° sehr gering. Es erscheint nach diesen Überlegungen nicht ausgeschlossen, daß diese Adsorptionen des SO<sub>2</sub> am Platin und am Eisenoxyd den beobachteten Unterschieden in der Reaktionsgeschwindigkeit an den genannten Kontaksubstanzen entsprechen. Mit irgendwelcher Sicherheit läßt sich dies aus den vorhandenen Versuchen nicht entnehmen, um so weniger, als die Genauigkeit der Adsorptionsbestimmungen durch unbekannte Einflüsse stark beeinträchtigt werden. Die Ausdehnung unserer Versuche auf höhere Temperaturen ist, wie wir schon in Kap. 5 mitteilten, an der Reduktion des Kupferoxyds der Pyritabbrände gescheitert.

So viel steht jedoch fest: Eine Adsorption der Schwefligsäure am Pyritabbrand liegt vor. Nachdem nun die Versuche in Kap. 5—7 große Schwierigkeiten ergaben, die früher gegebenen Erklärungen der Eisenoxydkatalyse aufrecht zu erhalten, darf man sagen, daß die Annahme, die Eisenoxydkatalyse komme infolge einer Verdichtung der schwefligen Säure an der Oberfläche des Kontaktes zustande, große Wahrscheinlichkeit für sich hat. Zwar ist die Adsorption bei den Temperaturen, bei denen der Prozeß sich hauptsächlich abspielt, gering. Aber es scheint, als ob bei höheren Temperaturen recht geringe Beträge der Adsorption nötig seien, um die Katalyse hervorzurufen. Es ist nicht anzunehmen, daß Porzellan und Quarz erhebliche Adsorption von Schwefeldioxyd zeigen, und doch ist bekannt, daß sie eine deutliche Beschleunigung der Vereinigung von SO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> hervorbringen, die, soweit ich sehe, auf keinem anderen Wege denkbar ist, als auf dem der „Oberflächenwirkung“, der Adsorption.

Wenn also auch durch unsere Versuche eine endgültige Lösung des Problems nicht möglich war, so haben sie doch gezeigt, daß für die Erklärung der Katalyse durch Adsorption der reagierenden Gase am Kontakt große Wahrscheinlichkeit besteht, und damit erscheint es wiederum möglich, eine große Anzahl der Kontaktkatalysen unter einem einheitlichen Gesichtspunkte zu betrachten.

## III. TEIL.

## Kapitel 9.

## Die Art der Arsenaufnahme im Pyritabbrand.

In Kapitel 4 dieser Arbeit ist bereits darauf hingewiesen, daß der Eisenoxydkontakt arsenige Säure aus den Röstgasen aufnimmt, und daß dies Verhalten des Abbrandes von so großem technischen Werte für das Verfahren ist, daß es als eines der Hauptmerkmale desselben angesehen werden muß. Über die Art, wie diese Arsenaufnahme zustande kommt, liegen keine Versuche vor. Winteler hat in seinem mehrfach erwähnten Aufsatz die Annahme geäußert, daß das Arsen als Eisenarseniat zurückgehalten werde. Für diese Annahme sprechen die Schwierigkeiten, die Lunge und Pollitt vorfanden, als sie arsenige Säure als solche im Abbrand festzuhalten suchten. Trotzdem schien eine exakte Aufklärung der Frage nicht ohne Interesse. Es mußte dabei auch Rücksicht auf die Möglichkeit genommen werden, daß das Arsen sowohl als arsenige Säure wie als Arsensäure im Abbrand zurückgehalten werden könnte. Wir haben darum versucht, in den Abbrand, der als Eisenoxydkontakt ausgedient hat, die beiden Oxydationsstufen quantitativ zu bestimmen. Zur Verwendung kam das Muster III, das, wie in Kap 4 bereits angegeben, einen Gesamtgehalt von 4,9% Arsen hatte.

Es wurde zunächst versucht, auf dem Wege alkalischer Extraktion die entsprechende Aufklärung zu erhalten. Es zeigte sich jedoch, daß die sämtlichen Methoden, die versucht wurden, eine quantitative Bestimmung nicht zulassen, da etwa anwesende arsenige Säure unter den vorliegenden Bedingungen oxydiert wird. Eine Trennung der beiden Oxydationsstufen des Arsens mußte deshalb mit Hilfe saurer Reagenzien durchgeführt werden. Dies gelingt, wenn auch nicht vollkommen exakt, auf Grund des Verhaltens der salzsauren Lösungen.

Arsenchlorür ist bekanntlich in Salzsäuredämpfen sehr leicht flüchtig, Arsensäurelösung bei entsprechender Salzsäurekonzentration so gut wie gar nicht. Ist die Salzsäurekonzentration ungefähr vom spez. Gew. 1,1, so tritt kaum eine bemerkenswerte Chlorentwicklung und damit Destillation ein<sup>1)</sup>. Darauf kann man eine Trennung von Arsensäure und arseniger Säure gründen. Wir verfahren folgendermaßen. Ungefähr 0,5 g ausgebrauchte Kontaktmasse wurden mit 25 cm Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 in einem Destillationskolben erhitzt und das Destillat in Wasser aufgefangen. Nachdem auf etwa 5 cm eingedampft war, wurden wieder 25 cm der Säure aufgegeben, wieder abdestilliert und alsdann die Operation noch einmal wiederholt. Im dritten Destillat waren Spuren von Chlor enthalten. Die arsenige Säure ist also vollständig übergetrieben worden. Alsdann wurde die Arsensäure mit Ferrosulfat reduziert und dreimal mit rauchender Salzsäure überdestilliert. In den Destillaten wurde das Arsen durch Fällung mit  $H_2S$  bestimmt.

Kontaktmasse wurde angewandt 0,4706 g. In den arsenigen Säure enthaltenden Destillaten wurde gefunden 0,0036 g  $As_2S_3$ . Dies entspricht

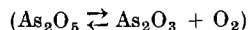
einem Arsengehalt von 0,46%. In den Destillaten aus der Arsensäure gefunden 0,0352 g  $As_2S_3$ . Dies entspricht einem Arsengehalt von 4,55%.

Der Gehalt von 4,9% As verteilte sich also

zu 0,46% auf  $As_2O_3$   
zu 4,55% auf  $As_2O_5$ .

Der Arsengehalt der ausgebrauchten Kontaktmasse besteht also in überwiegender Menge aus Arsensäure. Bei dem kleinen Gehalt von arseniger Säure ist zu beachten, daß er durch einen Gehalt an zweiwertigem Eisen erst bei der Destillation entstanden sein kann, obwohl uns ein Nachweis zweiwertigen Eisens nicht gelang. Der Umstand nun, daß der Arsengehalt des Kontaktes vorwiegend aus Arsensäure besteht, beweist, daß die arsenige Säure der Röstgase im Eisenoxydkontakt zu Arsensäure oxydiert und als solche zurückgehalten wird.

Dies Ergebnis findet in folgenden Versuchen eine Stütze. Leitet man Schwefligsäure über arsenhaltige Kontaktmasse, die auf 450–500° erhitzt ist, so wird die Arsensäure reduziert, und die arsenige Säure destilliert aus dem Abbrand heraus. Dies gelingt nicht, wenn man in einem Strom von 2% und 7%  $SO_2$  enthaltendem Röstgas arbeitet. Es wird natürlich eine bestimmte Sauerstoffkonzentration nötig sein, um die arsenige Säure zu oxydieren. Theoretisch liegt dieser Fall genau, wie die Reduktion des Eisenoxyds durch Schwefligsäure (s. Kap. 5). Soll arsenige Säure im Kontakt zurückgehalten werden, so muß, nachdem das Gleichgewicht sich eingestellt hat, also nachdem die bei der Temperatur des Kontaktes überhaupt mögliche Anhydridbildung stattgefunden hat, mehr Sauerstoff im Gas vorhanden sein, als der Sauerstofftension



der Arsensäure entspricht.

Es ergibt sich daraus die Lehre, daß ganz allgemein die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration, die Verdünnung der Röstgase mit Luft die Arsenaufnahme erleichtert. Die beim Eisenoxydkontaktprozeß verwendeten Verdünnungen sind, wie wir sahen, vollkommen ausreichend. Vielleicht könnte aber die Anwendung der Verdünnung noch im Frage kommen beim Kammerbetrieb, wo man jetzt neben anderen diesbezüglichen Bestrebungen auch den Versuch macht, eine Arsenreinigung durchzuführen, indem man die heißen Röstgase ebenfalls durch ein Filter von Pyritabbränden schickt.

## Zur Wertbestimmung des Bariumsuperoxydes.

Von A. CHWALA.

(Eingeg. d. 23./I. 1908.)

Für die Bestimmung des Bariumsuperoxydes existieren verschiedene Methoden. Das von Kasser<sup>1)</sup> vorgeschlagene Verfahren besteht in der Titration des durch die Umwandlung mit Ferricyan-

<sup>1)</sup> Rose, Pogg. Ann. 105, 573. Mayerhoffer, Liebigs Ann. 138.

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharmazie 228, 432 f.