

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie

XXI. Jahrgang.

Heft 13.

27. März 1908.

Studien über den Eisenoxydkontaktprozeß.

Mitteilung aus dem Chem. Institut der technischen Hochschule Darmstadt.

Von GUSTAV KEPPELER.

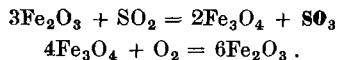
(Eingeg. d. 27.12. 1907).

(Schluß von Seite 548.)

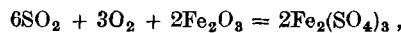
II. TEIL.

Über das Wesen der Eisenoxydkatalyse.

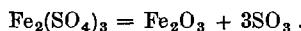
In neuerer Zeit wurde allen katalytischen Vorgängen erhebliches Interesse zugewendet. Insbesondere veranlaßten die großen technischen Erfolge des Anhydridprozesses die eingehende Diskussion der in Betracht kommenden Vorgänge, und man glaubte für die Theorie der „Zwischenreaktionen“ in der Eisenoxydkatalyse 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 zusammentrate :



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



Nach den früheren Kapiteln dieser Arbeit erscheint diese Reaktionsfolge zunächst nicht ausgeschlossen. Aber wenn die Katalyse durch das Sulfat hindurch von statthen 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 Lüngé 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 Wöhler¹⁹⁾ gelungen war, im Platin die Anwesenheit eines Platinoxyds nachzuweisen und damit die Platinkatalyse ungezwingt 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 Wöhler²⁰⁾ 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 berechtigte Einwände²¹⁾ 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. Fink²²⁾, 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 abwechslungsweise Reduktion des Eisenoxyds und Oxydation des gebildeten Oxyduloxys zugrunde liege, diente 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 Mahla²³⁾.

¹⁹⁾ Engler und Wöhler, Z. anorg. Chem. 29, 1.

²⁰⁾ Wöhler, Berl. Berichte 39, 3538 (1906).

²¹⁾ Bodenstein, Z. physikal. Chem. 60, 43, Ann.

²²⁾ loc. cit.

²³⁾ 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 SO_2 und 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 Eisenoxyd²⁴⁾ 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 Fe_2O_3 geleitet und so 0,1327 g BaSO_4 erhalten. Es waren also 0,0364 g SO_2 oder (bezogen auf 20°) 13,8 ccm SO_2 vom Eisenoxyd oxydiert worden. Der 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 BaSO_4 erhalten, entsprechend 0,067 g oxydierter Schwefligsäure. Das sind bei Zimmertemperatur 25,3 ccm, woraus sich ein 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 Fe_2O_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-Sulfatprozeß²⁵⁾ und andere Beobachtungen ließen es nicht unwahrscheinlich erscheinen, daß SO_2 in irgend einer Weise von Fe_2O_3 gebunden wird. Für die Oxyde der Alkalien und

alkalischen Erden ist dies nachgewiesen²⁶⁾. Es wurden darum Versuche in der Richtung vorgenommen, daß Eisenoxyd in einer Atmosphäre von SO_2 auf verschiedene Temperaturen längere Zeit erhitzt und von Zeit zu Zeit das Gewicht kontrolliert wurde. Das abgewogene Fe_2O_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 $1\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf 600°	0,8362 g
nach $5\frac{1}{2}$ stündigem 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 3ständigem Erhitzen auf 800° ist ein Verlust von 2,4 mg zu konstatieren, der nach den vorhergehenden Versuchen auf die geringe Reduktion des Eisenoxyds durch SO_2 zurückzuführen ist. Diesem Sauerstoffverlust von 2,4 mg entsprechen 71,8 mg Eisenoxyd, die durch 9,6 mg SO_2 reduziert wurden. Diese geringe SO_2 -Oxydation entspricht in ihrer Größenordnung den oben mitgeteilten Ergebnissen: 3,6 mg und 6,7 mg SO_2 .

Dies Resultat wurde durch weitere Versuche erhärtet:

3. Temp. 750° ; Dauer: 12 Stunden.

angewandt	0,5016 g Fe_2O_3
nach dem Versuch . . .	0,4980 g Fe_2O_3
Gewichtsverlust	0,0036 g O_2

= 108 mg Fe_2O_3 reduziert durch **14,4 mg SO_2** .

4. Temp. 800° ; Dauer: 10 Stunden.

angewandt	0,5658 g Fe_2O_3
nach dem Versuch . . .	0,5606 g Fe_2O_3
Gewichtsverlust	0,0052 O_2

= 156 mg Fe_2O_3 reduziert durch **20,8 mg 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 SO_2 und Luft bei ähnlichen Strömungsgeschwindigkeiten und viel niedrigeren Temperaturen Umsätze ergeben haben, die die oben mitgeteilten um ein Vielfaches

²⁴⁾ Durch Zersetzung von Sulfat erhalten.

²⁵⁾ Chem. Indust. 1905; Ref. diese Z. I.

²⁶⁾ 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 SO_2 durch Pyritabbrände angestellt wurden. Wurde dabei in einem mit Abbränden gefüllten Raum ein bestimmtes Volumen 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° und bei 200° der Fall. Bei 450° nun machte sich eine rasche und dauernde Abnahme des Druckes, also ein Verschwinden des SO_2 geltend. Nun hatten die eben mitgeteilten Versuche bewiesen, daß Fe_2O_3 gegenüber SO_2 bei 450° vollkommen unveränderlich ist. Wir vermuteten darum, daß das Verschwinden des SO_2 in einer Reduktion des Kupferoxyds der Abbrände seinen Grund habe. Dies bestätigte ein Versuch mit reinem Kupferoxyd bei 450° . Es wurden 0,1746 g CuO im Schiffchen im SO_2 -Strom ungefähr eine Viertelstunde erhitzt und dann erkalten gelassen.

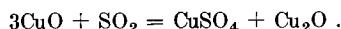
Gewicht vor dem Versuche :

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 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 Cu_2O und CuSO_4 ist also quantitativ im Sinne obiger Gleichung erfolgt. Damit ist nachgewiesen, daß das Verschwinden des SO_2 bei 450° vom Kupfer hervorgebracht 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 Hygroskopicität des Pyrits wurden diese Wägungen in einem geeigneten Wägeglas vorgenommen. Die Abbrandprobe zeigte einen Gehalt von 2,82% CuO, die Temperatur war wiederum 450° .

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

Nach dem Erhitzen in der 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 entspricht, beträgt. Ähnlich war das Resultat eines zweiten länger dauernden Versuchs.

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

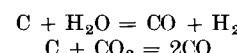
Nach dem Erhitzen wurde gefunden 1,8990 1,8388

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 SO_2 reduziert, und das dabei entstehende Anhydrid bei dieser niederen Temperatur aufgenommen wird. Das Kupferoxyd wird also bedeutend leichter von SO_2 reduziert, als das Eisenoxyd. Vielleicht findet darin die von verschiedenen Seiten mitgeteilte Beobachtung, daß ein Gehalt an CuO die kataytische 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 Fe_2O_3 abgespaltete Sauerstoff die Oxydation des 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 Farup²⁷⁾ studiert hat. Es zeigte sich, daß in der Tat die Geschwindigkeit dieser Reaktionen :

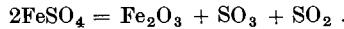


proportional ist der Sauerstoffkonzentration, die durch die Dissoziation des Wassers resp. der Kohlen-

²⁷⁾ Z. anorg. Chem. 50, 276.

säure bei den betreffenden Temperaturen hervorgebracht wird. Ein derartiger Zusammenhang darf auch zwischen dem Dissoziationsgrad des Eisenoxyds und der Geschwindigkeit seiner Reduktion angenommen werden.

Andeutungen über die O_2 -Tensionen des Eisenoxyds 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 trockenes absolut wasserfreies Ferrosulfat in reinem Stickstoffstrom 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 Ferrosulfates 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: $\text{FeSO}_4 = \text{FeO} + \text{SO}_3$ 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°) 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 Ferrosulfat 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 Eisenoxyduloxyd ein kräftiges Oxydationsmittel ist und daß die O_2 -Tension, die wir bei der Zersetzung des Ferrosulfats im Stickstoffstrom erhalten, mindestens ebenso groß sein muß, als der Sauerstoffdruck des Eisenoxyds. Die Sauerstoffkonzentrationen des in der Stickstoffatmosphäre zerfallenden Ferrosulfats berechnen sich für einige Temperaturen wie folgt:

Temp.	P_{SO_3} mm	P_{SO_2} mm	$K = \frac{\text{SO}_2 \cdot \text{O}_2}{\text{SO}_3 \cdot 760}$	$\overbrace{\text{O}_2}$	
				P mm	Vol.-%
550°	1,04	15,95	2,17.10 ⁻³	0,007	0,00092
600°	4,95	94,5	9,316.10 ⁻³	0,019	0,00256
650°	19,80	465,—	4,23 ⁻²	0,077	0,00767

In diesen Sauerstofftensionen, die doch eigentlich schon recht klein sind, erhalten wir eine obere Grenze für die Sauerstoffdrücke des Eisenoxyds. Daß sie aber noch viel kleiner sind, zeigt ein weiterer Versuch. Zersetzt man Ferrosulfat bei 600° in einem Strome von SO_2 , so ist auch hier im Rückstand 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

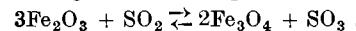
kleiner sein, als die, die hier vorlag. Diese berechnet sich zu: 0,0003 mm Hg oder 0,00004 Vol.-%.

Daß bei 600° die Sauerstofftensionen des Eisenoxyds 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 Jüptner²⁸⁾ durchgeführt. Die erhaltenen Zahlen besitzen zwar nur den Charakter von Annäherungswerten. Doch müssen wir uns in Ermanglung experimentell begründeter Werte damit begnügen. Freiherr von Jüptner findet folgende Zahlen:

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

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

Die Sauerstofftension des Eisenoxyds gewinnt nun für uns eine sehr wesentliche Bedeutung! Wir sahen beim Überleiten von SO_2 über erhitztes Fe_2O_3 die Schwefligsäure nur in ganz geringem Maße oxydiert auftreten. Auf der anderen Seite dokumentierte sich uns das Anhydrid bei der Zersetzung des Ferrosulfates 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 Eisenoxyduloxyd 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 Verhältnis 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 Partialdrücke 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:

$$\frac{P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{SO}_3}} = C.$$

Nun aber wissen wir doch, daß bei den in Betracht kommenden Temperaturen SO_3 immer zu einem großen Teil in SO_2 dissoziiert ist, eine Dissoziation, die auch bei noch so hoher SO_2 -Konzentration nie vollkommen zurückgedrängt wird. Es wird sich also immer den Gasen eine wenn auch unter Umständen minimale Sauerstoffmenge beimengen, immer natürlich entsprechend dem vielfach zitierten Ausdruck:

$$\frac{P_{\text{SO}_2}^* \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^*} = K_1,$$

²⁸⁾ Beiträge zur Theorie der Eisenhüttenprozesse. 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:

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

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

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°	$1,2 \times 10^{-5}$	0,0012
„ 800°	$3,0 \times 10^{-5}$	0,03

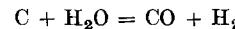
Es sind also ganz minimale Beiträge von Anhydrid, die bei der Reduktion von Fe_2O_3 entstehen können. Leiten wir bei 800° SO_2 über Fe_2O_3 , so enthält das Gas beim Austritt aus dem Apparat im Maximum 0,03% SO_3 . Mit diesem Resultate erhalten die am Anfang dieses Kapitels mitgeteilten Versuche, die 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 möchte. 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° wie wir sahen 0,03% SO_3 — entstanden sind. Umgekehrt aber können wir bei der Oxydation von Fe_3O_4 durch Anhydrid dies letztere nahezu vollkommen ausnutzen. Erst wenn nur noch 0,03% SO_3 übrig geblieben sind, ist es unmöglich, bei 800° 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 abdissozierte Sauerstoff das Schwefeldioxyd oxydiere, 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 Richtigste. 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 Molekülarten, 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° aus dem Eisenoxyd hervorgehend eine Sauerstoffkonzentration von $1,3 \cdot 10^{-10}$ 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



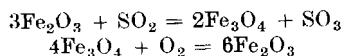
und



veranlassen. Diese Reaktionen verlaufen bei 800° mit messbarer, aber mäßiger Geschwindigkeit, begründet auf eine Sauerstoffkonzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ resp. $6 \cdot 10^{-5}$, 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° 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° 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 Fe_2O_3 , SO_2 und 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 Lungen's Ausbeutazahlen und unseren auf das Ferrisulfatgleichgewicht gegründeten Ausbeuteberechnungen. Nun haben wir bereits darauf hingewiesen, daß sich diese Differenz dadurch erklären ließe, daß bei Lungen's Versuchen schon vor der eigentlichen Ausbeutemessung das Eisenoxyd in dem Maße in Ferrisulfat umgewandelt ist, daß eine merkliche SO_3 -Aufnahme im Kontakt nicht mehr stattfinden kann. Es war darum zu prüfen, ob denn aus Fe_2O_3 und SO_2 und O_2 so leicht Ferrisulfat entstünde, 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 Buntebürette, die über Parafinum liquidum das Gemisch von ungefähr 80 Teilen Luft und 30 Teilen 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 $[\text{S}_4; (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}; \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2]$ 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 anreichezte 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% 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 SO_3 -Gehalt bestimmt.

Zur Analyse verwandt 0,0522 g
und darin gefunden wurde SO_3 . . . 0,0724 g
also 47,56% SO_3

Vorher schon vorhanden $\frac{53,7 \times 2,5}{100} = 1,34\% \text{SO}_3$

Gebunden 46,22% SO_3
Ferrisulfat enthält 60,--% SO_3

2. Temperatur 300° ; Dauer: 12 Stunden.

Auch hier zeigte das Manometer an, daß, wenn auch langsam, SO_2 und O_2 vom Fe_2O_3 gebunden wurden.

Zur Analyse kamen 0,449 g Rückstand, diese gaben 0,3310 g BaSO_4

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

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

Aufgenommen wurden 23,4% SO_3
Ferrisulfat enthält 60,0% 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 SO_3 -Gehalts. Bei 200° ist also die Geschwindigkeit der Ferrisulfatbildung aus SO_2 , O_2 und Fe_2O_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 SO_2 und O_2 durch Fe_2O_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 aufgemessene SO_3 konnte direkt durch Wägen bestimmt werden. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Temp.	Versuchsdauer Stunden	Fe_2O_3 g	Gewichts- zunahme
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 SO_2 und 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 *Lunges* Versuche nicht durch eine vorzeitige Sulfatbildung gestört, so enthielten sie die Andeutung, daß hier ein Vorgang eingreift, der in der Zeiteinheit mehr SO_3 erzeugt, als das Oxyd gleichzeitig binden kann, und der so Ausbeuten liefert, die die SO_3 -Tensionen des Ferrisulfats wesentlich überragen. Die Entscheidung dieser Frage konnten nur neue Ausbeutestimmungen 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 ermöglichen.

Kapitel 7. Neue Ausbeutevereuche.

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 SO_2 zugegeben. Die Füllung blieb dann vor der Verwendung über Nacht stehen, um eine vollkommen gleichmäßige Mischung und den Ausgleich mit dem ziemlichen Mengen von 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 Rohrabsätze 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 SO_2 -Gehalt mit $1/10$ -n. Jodlösung und $1/10$ -n. Thiosulfat titriert. Einem Kubikzentimeter $1/10$ -n. Jod entsprechen

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

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 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 Rohrabsatz enthielt einen Hahn. Der obere Rohrabsatz war von weitem 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 Kontakttröhre 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 Entropfen 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 Bimssteinstückchen (ca. 3 mm) mit konzentrierter Ferrosulfatlösung imprägniert, getrocknet und bei ca. 600° im Luftstrom erhitzt, bis keine 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 $1/10$ -n. Jodmenge ging, die mit $1/10$ -n. Thiosulfat zurücktitriert wurde. Hierauf wurde die entstandene Säure mit $1/10$ -n. Baryt titriert. Der Jodverbrauch zeigt uns die nicht umgesetzte Schwefligsäure an. Die Differenz zwischen dem Barytverbrauch und dem Doppelten des Jodverbrauchs gibt uns die Menge des erhaltenen SO_3 . Die Summe von SO_3 und SO_2 müßte normalerweise gleich der an-

Neue Ausbeuteversuche Tabelle 18.

Nr.	Dauer des Ver- suches	Bar, min Hg	Temp. im Ofen	SO ₃ -Ge- halt des Gases in %	Gas- menge in ccm	Darin	Angewandt			9	10	11	12	13	14	15	16	SO ₃ - Tension des Ferri- sulfats	$\frac{C_2SO_4 \times CO_2}{C_2SO_4}$ im Gas	K nach Bodensteine 18		
							4	5	6													
Min.																						
1	14	754	500	8,65	142,72	12,35	27,95	103,15	0,14	9,92	2,29	1,13	80,31	18,54	0,76	0,18	940	$3,4 \times 10^{-4}$				
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	$3,4 \times 10^{-4}$				
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	$3,4 \times 10^{-4}$				
4	65	750	500	8,58	141,62	12,15	27,04	102,4	—	0,45	11,70	—	3,75	96,17	—	0,18	—	$3,4 \times 10^{-4}$				
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,—	$3,0 \times 10^{-3}$				
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	$3,0 \times 10^{-3}$				

Ferrisulfat als Kontaktmasse	6	101,64	0,88	5,90	5,59	7,18
	6	101,64	0,92	2,95	9,10	7,46

gewandten SO_2 -Menge sein. In unseren Versuchen ist (abgesehen von denen mit Ferrisulfat) ein bedeutender Verlust an 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 Résultate, 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 SO_3 -Ausbeute, die in Kolonne 9 in Kubikzentimetern und in Kolonne 12 in Prozenten des angewandten SO_2 ausgedrückt ist, so fällt auf, daß diese sowohl in den bei 500° angestellten Versuchen 1—4, wie bei 560° 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 SO_2 in gasförmig aus dem Apparat austretendes SO_3 umgesetzt. Der Betrag, den wir an unverändertem 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 SO_2 , der die Kontakttröhre unverändert verläßt. Während bei einer Reaktionsdauer von 14 Minuten bei 500° 80% des 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 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 Ausführungen²⁹⁾. 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° 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 SO_3 als Sulfat bei. Die Hauptsache jedoch bleibt, daß die Zusammensetzung des Gases

dem Gleichgewicht der Gasbestandteile unter sich entgegenstrebt.

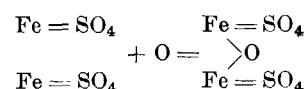
Ganz im Gegensatz zu dieser normalen Erscheinung finden wir nun, daß das Gleichgewicht der Gase gegenüber Fe_2O_3 sich nicht so leicht einstellt. Schon bei der geringsten Versuchsdauer beträgt die SO_3 -Ausbeute ein Mehrfaches des Betrages, der der SO_3 -Tension des Ferrisulfates entspricht. Man erhält bei 14 Minuten Versuchsdauer und 500° 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 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 SO_3 durch Katalyse produziert, als das Eisenoxyd gleichzeitig binden kann. Damit fällt aber auch die Annahme, daß die Katalyse den Weg über das Eisen-sulfat einschläge. 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. H a b e r³⁰⁾ hat schon darauf hingewiesen, daß beim technischen Wasser-gasprozeß 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 L u n g e und R e i n h a r d t der Fall war. (Siehe Kapitel 4 dieser Arbeit.)

Außer dem 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 kein besonderes Interesse, zeigen jedoch, daß auch die Sulfate des Eisens katalytisch die Vereinigung von SO_2 und O_2 herbeiführen. Das ist auch von technischem Interesse, besonders für das früher beschriebene Verfahren von H ö c h s t und das von H i l b e r t und B a y c r. A.-G. für c h e m. u n d l a n d w.-c h e m. F a b r i k a t e.

²⁹⁾ Siehe Kapitel 3 dieser Arbeit.

Kapitel 8. Die Adsorption des Schwfeldioxyds 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 SO_2 gedrückt und nun die Druckänderung beobachtet wurde. Ebenso konnte natürlich aus dem mit Abbrand gefüllten Raum eine bestimmte Menge 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. Gewichts 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 hineingepräst und hierauf der Druck p_2 beobachtet, dann ist:

$$Vp_2 = Vp_1 + v_1 b,$$

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

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 zugegeben + entnommen v_1	Druck nach Änderung der Füllung p_2	Temperatur der Abbrand- T_w Pipette (abs.)	Temperatur der Meß- T_L Bürette (abs.)	Poren- volumen 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 ccm. Diese Größe könnten wir nun dazu benutzen, um die Drucke zu berechnen, die bei einer bestimmten Zugabe oder Entnahme von 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 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 SO_2 erhalten V_{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 SO_2 an Pyritabbränden bei gewöhnlicher Temperatur zeigen. Es geht daraus deutlich hervor, daß Pyritabbrand die SO_2 in erheblichen Mengen (mehr als 10% der angewandten SO_2) an seiner Oberfläche adsorbiert. Die Tabelle 19 ist nach den Enddrücken, die sich bei den einzelnen Versuchen einstellen, geordnet. Sie läßt jedoch einen Zusammenhang zwischen Gleichgewichtsdruck und adsorbiertter Menge nicht erkennen. Ob man es also mit einer Adsorption im engeren Sinne, mit einer Gasaufnahme, die dem Gesetz

$$\frac{x}{m} = c \cdot p^{\frac{1}{n}}$$

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 SO_2 am Pyritabbrand bei Zimmertemperatur.

Nr.	Druck vor dem Versuch	Änderung der Füllung zugegeben + entnommen -	Druck nach Änderung der Füllung	Temperatur der Abbrand- pipette (absol.)	Temperatur der Meßbürette (absol.)	Schein- bares Poren- volumen V_{SO_2}	Adsorbiertes Anteil X	Mittelwerte von X
	p_1	V_1	p_2	T_w	T_L			
1.	33,38	-19,60	15,11	292,5	296,5	78,16	0,139	
2.	36,91	-13,30	23,91	294,0	296,0	75,16	0,105	
3.	51,94	-19,70	33,38	292,0	295,0	77,46	0,132	
4.	52,16	-15,70	36,91	293,9	295,5	75,73	0,112	
5.	55,00	-14,5	41,1	291,0	293,5	76,5	0,121	
6.	56,88	-15,9	41,69	294,0	296,3	76,82	0,124	
7.	77,19	-26,85	51,94	290,3	295,3	77,07	0,127	
8.	67,81	-16,8	52,16	293,5	296,3	78,65	0,145	
9.	88,62	-35,4	55,00	291,0	293,5	77,2	0,129	
10.	100,91	-33,67	67,81	293,0	294,5	74,85	0,102	
11.	105,12	-29,8	77,19	290,0	294,8	77,38	0,131	
12.	108,7	-32,76	77,21	290,0	292,0	76,25	0,118	
13.	54,35	+24,8	77,41	292,5	295,0	78,91	0,148	
14.	73,96	+26,92	100,91	293,0	292,6	74,0	0,091	
15.	73,73	+32,72	105,12	289,0	292,2	76,01	0,115	
16.	73,8	+36,02	108,12	288,0	290,9	76,74	0,119	
17.	83,8	+35,97	108,32	289,0	291,5	76,24	0,118	
18.	73,8	+36,32	108,7	289,5	292,5	76,02	0,115	

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° 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 SO_2 am Pyritabbrand bei 98° .

Nr.	Druck vor dem Versuch	Änderung der Füllung zugegeben + entnommen -	Druck nach Änderung der Füllung	Temperatur der Abbrand- pipette (absol.)	Temperatur der Meßbürette (absol.)	Schein- bares Poren- volumen V_{SO_2}	Adsorbiertes Anteil X	Mittelwert von X
	p_1	V_1	p_2	T_w	T_L			
19.	48,16	-14,95	28,5	371,0	294,6	71,8	0,064	
20.	63,4	-11,75	38,5	371,0	296,0	71,6	0,060	
21.	75,07	-14,95	48,2	371,0	294,0	71,5	0,059	
22.	87,55	-18,3	63,4	371,0	296,0	71,1	0,054	
23.	103,28	-20,8	74,9	371,0	293,5	69,5	0,032	
24.	86,95	+11,7	103,28	371,0	292,8	68,4	0,016	

Demnach findet auch bei 98° eine wohl bestimmbarre Adsorption von SO_2 durch Pyritabbrände statt. Von der angewandten 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 pv 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° 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 pv bei SO_2 bei $99,6^\circ$ und verschiedenen Drucken.

Druck Atm.	pv	Abnahme in % des vor- hergehenden 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_2 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 Meßbürette (absol.) T _L	Scheinbares Poren-volumen V _{SO₂}	Adsorbiert Anteil X	Mittelwert von X
25.	61,05	—17,3	31,25	478,0	293,5	70,86	0,051	
26.	87,30	—20,75	50,85	478,0	293,0	69,61	0,034	
27.	95,50	—19,3	61,05	478,0	294,0	69,86	0,037	
28.	33,67	+ 30,4	87,30	478,0	294,0	69,25	0,029	0,038

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_2 . 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	Adsorbiert 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_2 und O_2 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_2 am Platin und am Eisenoxyd den beobachteten Unterschieden in der Reaktionsgeschwindigkeit an den genannten Kontaktsubstanzen 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_2 und O_2 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 Rötgasen 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 Arsenäsäure 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 salzauren Lösungen.

Arsenchlorür ist bekanntlich in Salzsäuredämpfen sehr leicht flüchtig, Arsenäsäurelösung 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 ein³¹⁾. Darauf kann man eine Trennung von Arsenäsäure und arseniger Säure gründen. Wir verfuhren folgendermaßen. Ungefähr 0,5 g ausgebrauchte Kontaktmasse wurden mit 25 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 in einem Destillationskolben erhitzt und das Destillat in Wasser aufgefangen. Nachdem auf etwa 5 ccm eingedampft war, wurden wieder 25 ccm 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. Als dann wurde die Arsenäsäure 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 die arsenige Säure enthaltenden Destillaten wurde gefunden 0,0036 g As_2S_3 . Dies entspricht

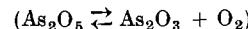
einem Arsengehalt von 0,46%. In den Destillaten aus der Arsenäsäure gefunden 0,0352 g As_2S_3 . Dies entspricht einem Arsengehalt von 4,55%.

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 Arsenäsäure. 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 Arsenäsäure besteht, beweist, daß die arsenige Säure der Rötgase im Eisenoxydkontakt zu Arsenäsäure 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 Arsenäsäure 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 Rötgas 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 Arsenäsäure entspricht.

Es ergibt sich daraus die Lehre, daß ganz allgemein die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration, die Verdünnung der Rötgase 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 Rötgase ebenfalls durch ein Filter von Pyritabbränden schickt.

Zur Wertbestimmung des Bariumsuperoxydes.

Von A. CHWALA.

(Eingeg. d. 28.1. 1908.)

Für die Bestimmung des Bariumsuperoxydes existieren verschiedene Methoden. Das von Kassner¹⁾ vorgeschlagene Verfahren besteht in der Titration des durch die Umwandlung mit Ferricyan-

³¹⁾ Rose, Pogg. Aun. 105, 573. Mayerhoff, Liebigs Ann. 138.

¹⁾ Arch. d. Pharmazie 228, 432 f.