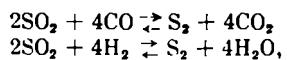


## Über die Reduktion von Schwefeldioxyd mit Wasserstoff und Kohlenoxyd im Temperaturgebiet von 380° bis 850°.

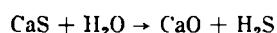
Von Prof. Dr.-Ing. ERNST TERRES, Dr.-Ing. KURT SCHULTZE und Dr.-Ing. HERMANN FORTKORD,  
Technisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 24. Oktober 1931.)

Die vorliegende Untersuchung befaßt sich mit Gleichgewichtsmessungen der Gasreaktionen



nach denen sich Schwefeldioxyd mit Kohlenoxyd bzw. Wasserstoff unter Bildung von Kohlensäure bzw. Wasser zu elementarem Schwefel reduzieren läßt. Die Möglichkeit eines Reaktionsverlaufes in der durch Gleichung 2 angegebenen Richtung fußt auf Beobachtungen, die vor etwa 14 Jahren von E. Terres und K. Hieke<sup>1)</sup> gemacht worden sind, gelegentlich Untersuchungen über die Einwirkung von Wasserdampf auf Schwefelcalcium bei hohen Temperaturen, wobei Schwefelwasserstoff und Calciumoxyd entstehen. Es wurde festgestellt, daß diese Reaktion nicht nur in der Richtung



verläuft, sondern daß noch Nebenreaktionen auftreten, da sowohl die Bildung von Schwefeldioxyd als auch die Abscheidung von elementarem Schwefel beobachtet worden ist. Bei der Einwirkung von Wasserdampf auf Schwefelcalcium wurden damals folgende Reaktionen angenommen:

1.  $\text{CaS} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{H}_2\text{S}$
2.  $2\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{S}_2$
3.  $\frac{3}{2}\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$
4.  $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}$
5.  $\text{SO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$

die ein Reaktionsgas, bestehend aus Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und Wasserdampf gaben. Wasserstoff, der entstanden wäre, wenn die Abscheidung von elementarem Schwefel nur die Folge der Dissoziation von Schwefelwasserstoff gewesen wäre, konnte in den Reaktionsgasen mit Sicherheit nicht festgestellt werden. Terres und Hieke nahmen deshalb an, daß der entstandene Wasserstoff wieder mit dem nach Reaktion 3 gebildeten Schwefeldioxyd in Reaktion getreten sei unter Bildung von Wasserdampf und elementarem Schwefel, und daß die Reaktionen unter 4 und 5 in einem solchen Betrage zum Ablauf gelangen, daß der im Reaktionsgase enthaltene Wasserstoff nur dem Dissoziationsgrad von Wasserdampf bei der betreffenden Reaktionstemperatur entspräche.

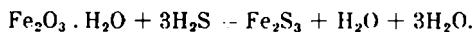
Die vorliegende Untersuchung ist insofern eine Fortsetzung jener Arbeiten, sie hat aber noch einen anderen technischen Hintergrund dadurch, daß sie als Teilreaktion für die Schwefelgewinnung aus technischen Gasen in Frage kommen kann, und dadurch, daß beide Reduktionsreaktionen Teilreaktionen in der Gasphase in Generatoren darstellen.

Die Entfernung der Schwefelverbindungen aus Gasen hat eine große Bedeutung für die Reinigung von Ent- und Vergasungsgasen aus Brennstoffen für die Gas- und Kokereiindustrie und ebenso für die chemische Großindustrie. In der chemischen Großindustrie hat man sich in erster Linie zur Reinigung von Gasen für Kontaktreaktionen besonderer Verfahren bedient, die infolge ihrer Kostspieligkeit zwar von den erzeugten chemischen Stoffen getragen werden, aber für die Reinigung von

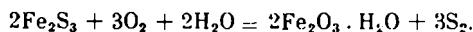
Heizgasen nicht in Frage kommen können. Da es auch heute noch an einem billigen Verfahren für die Schwefelreinigung großer Gasmassen fehlt, hat die Kokereiindustrie bisher zum überwiegenden Teil auf eine Schwefelreinigung verzichtet, während die Gasindustrie seit ihrem Beginn sie aus hygienischen Gründen nicht entbehren konnte. Der Volkswirtschaft sind durch den Verzicht der Kokereiindustrie bisher die bedeutenden Mengen Schwefel, die in der Kohle enthalten sind, verlorengegangen. Der Schwefelgewinn in der deutschen Gasindustrie wird im Durchschnitt 15 000 t Schwefel im Jahr nicht wesentlich übersteigen, während die Kokereien annähernd die achtfache Menge heute ungenutzt lassen.

Der Schwefel des Steinkohlengases wird in Gaswerken ausschließlich durch die sogenannte trockene Reinigung gewonnen, wobei das Gas nur vom Schwefelwasserstoff gereinigt wird, während die organischen Schwefelverbindungen, namentlich Schwefelkohlenstoff, im Gase bleiben. Der Anteil des organisch gebundenen Schwefels am Gesamtschwefelgehalt beträgt jedoch nur etwa 5%.

Die trockene Schwefelreinigung geschieht durch Überleiten des Rohgases über Raseneisenerz, wobei folgender Reaktionsverlauf angenommen wird:

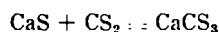


Das sich bildende Schwefeleisen regeneriert sich leicht in Berührung mit Luft zu Eisenoxyd unter Abscheidung elementaren Schwefels:



Absorption und Regeneration werden dabei entweder getrennt durchgeführt, oder man läßt sie durch Zutropfung eines geringen Prozentsatzes von Luft (etwa 1,5 Vol.-%) zum Rohgas gleichzeitig ablaufen, so daß die Schwefelreinigung in Gegenwart von Eisenoxyd eine Oxydation von Schwefelwasserstoff zu Schwefel und Wasser darstellt.

Die organischen Schwefelverbindungen des Gases, wie Schwefelkohlenstoff neben Mercaptanen, Thiophenen usw., werden durch die Eisenreinigung nicht entfernt. Nur England mit seinen schwefelreichen Kohlen und bedeutend schwefelhaltigeren Entgasungsgasen, mit dem dreifachen Schwefelgehalt gegenüber den Destillationsgasen aus deutschen Kohlen, hat eine Schwefelkohlenstoffreinigung mit Schwefelcalcium versucht,



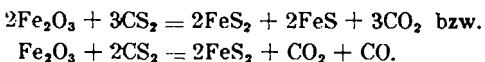
wobei Calciumthiocarbamat gebildet wird, das wertlos und nur ein Ballast ist.

Das neue Verfahren, den Gesamtschwefel der Ent- und Vergasungsgase aus Brennstoffen gleichzeitig in einem Arbeitsgang zu entfernen, beruht darauf, daß die Schwefelreinigung mit Eisenoxyden oder anderen Metalloxyden bei höherer Temperatur durchgeführt wird, wobei sowohl der Schwefelwasserstoff als die organischen Schwefelverbindungen mit den Metalloxiden in Reaktion treten und bei Verwendung von Eisenoxyd als Reinigungsmasse je nach der Reaktionstemperatur Eisen-disulfid und Eisenmonosulfid gebildet wird. Die Schwefelwasserstoffreinigung erfolgt demnach nach der Gleichung

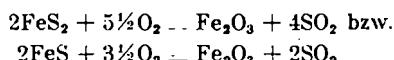


<sup>1)</sup> Nicht veröffentlichte Diss. K. Hieke, Karlsruhe.

und Schwefelkohlenstoff wirkt wie folgt auf Eisenoxyd ein:

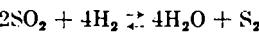


Die entstehenden Schwefeleisenverbindungen werden mit Luftsauerstoff zu Eisenoxyd unter Bildung von Schwefeldioxyd bei ebenfalls höherer Temperatur regeneriert nach den Summengleichungen

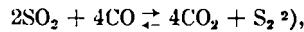


Absorption und Regeneration können getrennt oder gleichzeitig durchgeführt werden, wobei im letzteren Falle dem Eisenoxyd nur die Rolle eines Kontaktstoffes zufällt, was den Vorteil hat, daß die Reinigungsapparatur verhältnismäßig geringe Abmessungen erhält.

Die Überführung des Schwefeldioxydes in elementaren Schwefel geschieht durch Reduktion, und zwar sowohl mittels Wasserstoff als mittels Kohlenoxyds, wobei im ersten Falle Wasserdampf und im zweiten Falle Kohlendioxyd gebildet werden, entsprechend den Formulierungen



und



während der elementare Schwefel dampfförmig im Reaktionsgase ist und durch Abkühlung flüssig oder fest gewonnen werden kann.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse, wenn das zu reinigende Gas selbst Kohlenoxyd oder Wasserstoff oder beide enthält, wie das bei Ent- und Vergasungsgasen aus Brennstoffen der Fall ist. Als Reaktionstemperatur wären Erhitzungen bis zu etwa 600 bis 700° durch Abhitze wärmetechnisch unter Umständen tragbar.

Für die Reaktionen zwischen Schwefelwasserstoff und Metallen bei höheren Temperaturen haben O. Dieffenbach und O. Schmehl<sup>1)</sup> festgestellt, daß z. B. Kupfer(II)-sulfid zwischen 300 und 500°, Kupfer(I)-sulfid oberhalb von 600°, Nickel(II)-sulfid bei 300° und Nickel(I)-sulfid oberhalb von 600°, Eisendisulfid bei 450° und Eisenmonosulfid bei 600° entstehen. Wasserstoff wirkt auf die Schwefelverbindungen reduzierend unter Bildung der nächstniederen Schwefelstufe und dann unter Reduktion zu Metall ein, wobei Schwefelwasserstoff zurückgebildet wird. Diese Reduktionen beginnen mit Kupfersulfid bei etwa 460°, mit Kupfersulfür bei etwa 610°, mit Nickelsulfid bei etwa 330°, mit Nickelsulfür bei etwa 600°, mit Eisendisulfid bei etwa 450° und mit Eisenmonosulfid bei etwa 600°. Aber auch die Sulfide selbst zersetzen sich bei höheren Temperaturen unter Abscheidung von Schwefel in die nächstniedere Schwefelverbindung: so beginnen Kupfersulfid oberhalb von 630° und Nickelsulfid oberhalb von 645° in Sulfür überzugehen, während sich Eisenmonosulfid schon oberhalb von 480° aus Disulfid bildet. Aus diesen Feststellungen ist für die vorliegenden Zwecke zu entnehmen, daß Eisendisulfid und Monosulfid im Temperaturgebiet 500 bis 650° nebeneinander bestehen bzw. sich bei dieser Temperatur vorzugsweise Monosulfid bildet.

Bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Metalloxyde, insbesondere Eisenoxyd, entsteht nach unseren Untersuchungen neben Kohlensäure auch Kohlenoxyd, und offenbar verläuft die Einwirkung nach beiden oben angegebenen Formulierungen nebeneinander. Die Zersetzung von Schwefelkohlenstoff erfolgt im Temperaturgebiet von 400 bis 600° praktisch quanti-

<sup>1)</sup> Für 800–1200°C ist die Reaktion von N. Juschkewitsch und N. Karshawin gemessen worden (Ref.: Chem. Ztbl. 1926).

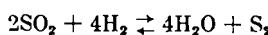
<sup>2)</sup> Dissertation Darmstadt 1924.

tativ. Ein Niederschlagen von Schwefel in den kälteren Teilen der Apparatur nach dem Reaktionsraum deutet auf eine nachträgliche Zersetzung von FeS<sub>2</sub> hin, und außerdem entsteht etwas Eisencarbonyl. Die Reaktion zwischen Schwefelkohlenstoff und Eisenoxyd macht keine besonderen Schwierigkeiten.

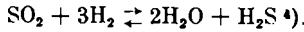
Auch die Regeneration des Schwefeleisens zu Eisenoxyd und Schwefeldioxyd ist praktisch quantitativ schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen zu erreichen.

Anders verhält es sich mit der Reduktion des Schwefeldioxydes mittels Wasserstoff und Kohlenoxyd. Orientierende Versuche zeigten, daß diese Reduktionen möglich sind und Gleichgewichtsreaktionen darstellen.

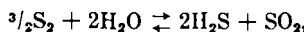
Die experimentelle Untersuchung dieser Reaktionen war recht schwierig, es gelang jedoch, die Apparatur so zu gestalten, daß die Gleichgewichtslage in dem Temperaturbereich von 380 bis 850° gemessen werden konnte. Die Reaktion zwischen Schwefeldioxyd und Kohlenoxyd verläuft nach der erwarteten Formulierung unter Bildung von Kohlendioxyd und Schwefel, dagegen sind bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefeldioxyd zwei Reaktionen möglich; bei Temperaturen unterhalb von 750° verläuft die Reaktion nach dem Schema



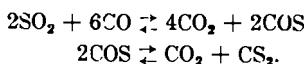
und bei Temperaturen oberhalb von 800° wirkt Wasserstoff ebenfalls auf den elementaren Schwefel ein unter Bildung von Schwefelwasserstoff nach folgender Gleichung:



Außerdem reagiert bei diesen hohen Temperaturen auch der sich bildende Wasserdampf mit dem elementaren Schwefel unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Rückbildung von Schwefeldioxyd.

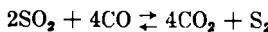


und zwar werden diese Reaktionen besonders katalysiert durch die Gegenwart von Platin, während Eisenoxyd oder Tonerde das in weit geringerem Maße tun. Ebenso verläuft die Reduktion von Schwefeldioxyd mit Kohlenoxyd je nach den Reaktionstemperaturen und den benutzten Katalysatoren nicht nur zu elementarem Schwefel, sondern es entsteht von etwa 600° ab auch Kohlenoxysulfid, und bei noch höheren Temperaturen weiter Schwefelkohlenstoff.

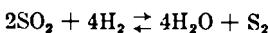


Die Messungen der ersten dieser beiden Reaktionen sind zur Zeit noch nicht abgeschlossen, während die zweite Reaktion von Stock, Sieke und Pohland<sup>2)</sup> studiert wurde.

Im folgenden wird über die beiden Gleichgewichtsmessungen berichtet, die Reduktion von Schwefeldioxyd erstens durch Kohlenoxyd:



und zweitens durch Wasserstoff:



deren Durchführung weitgehende Ähnlichkeit zeigen bezüglich der Arbeitsmethode, Ausrechnung, Ergebnisse und der technischen Anwendung. In beiden Fällen handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen, deren Konstanten im Temperaturgebiet von 550 bis 850° bei der Reduktion mit Kohlenoxyd, und ab 370 beim Wasserstoff

<sup>1)</sup> S. a. Arbeit von Randall u. v. Bichowsky, Journ. Amer. chem. Soc. 40, I [1918], und von E. Grünert u. Riesenfeld, Journ. prakt. Chem. 100, 115 ff. [1919].

<sup>2)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 57 [1924].

gemessen worden sind. Mit Hilfe der sichersten Messung ist die thermodynamisch unbestimmte Konstante berechnet und damit auch der Verlauf der Reaktionsisochore rechnerisch festgestellt worden. In beiden Arbeiten stimmt die errechnete Kurve mit der experimentell gefundenen gut überein. Die Gleichgewichte sind von beiden Seiten gemessen worden. Über Apparatur und Arbeitsweise zur Reduktion des Schwefeldioxydes ist folgendes zu sagen:

Bei jeder Messung sind wir vom stöchiometrischen Gasgemisch ausgegangen. Wasserstoff und Schwefeldioxyd wurden aus der Bombe genommen. Kohlenoxyd wurde aus einem Gemisch von Oxalsäure mit konzentrierter Schwefelsäure hergestellt, da bei der Zersetzung von Ameisensäure zum geringen Teil auch  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  entstanden, die die Messungen störten. Nach dem Reinigen und Trocknen der Gase wurden sie in einen Quecksilbergasometer geleitet, ungefähr 12 Stunden vor Ge-

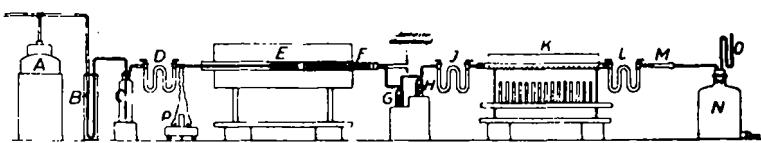


Abb. 1. Apparaturanordnung zur Gleichgewichtsmessung

brauch, um ein gutes Durchmischen zu erzielen. Von hier aus trat das Gemisch in den Reaktionsofen, der im wesentlichen aus einem elektrisch beheizten Porzellanrohr von etwa 1 m Länge bestand, in dem das Reaktionsrohr aus Quarz lag. Die Anordnung ist aus der Zeichnung, Abb. 1, ersichtlich. Die konstante Strecke des Ofens war derart mit dem Katalysator angefüllt, daß er nach der Seite des Gasaustrittes zu mit der konstanten Zone abschnitt, in der auch das Thermoelement lag. Um ein weiteres Umsetzen der Gase auf ihrem Wege vom Verlassen der Kontaktmasse bis zum Austritt aus dem Ofen zu vermeiden, wurden sie durch einen Kühlrohr abgeschreckt, der bis zu einer Entfernung von 4,5 cm an die Kontaktmasse reichte.

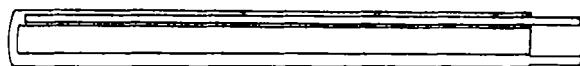
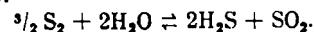


Abb. 2. Kühler aus Messing.

Der Kühler (Abb. 2) war so konstruiert, daß die heißen Gase mit der am stärksten gekühlten Wand zuerst in Berührung kamen. Bei der Reduktion mit Kohlenoxyd haben wir mit Wasser gekühlt, während bei Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsgas die Kühltemperatur oberhalb des Taupunktes der Reaktionsgase bleiben mußte, um eine Kondensation von Wasserdampf zu vermeiden. Es war nicht zu befürchten, daß sich die Gase auf ihrem Wege vom Katalysator bis zum Kühlrohr noch merklich umsetzen würden, da selbst der reaktionsfähige Wasserstoff bei 350—400° eine sehr kleine Umsatzgeschwindigkeit hatte. Auf der Strecke ohne Katalysator mußte die Umsatzgeschwindigkeit also noch weit geringer sein, wie auch Kontrollmessungen zeigten.

Bei beiden Arbeiten haben wir zwei verschiedene Katalysatoren benutzt, eisenfreie Tonscherben mit feinverteiltem Platin, und Eisenoxyd mit Asbest und Tonscherben vermengt. Wie schon eingangs erwähnt wurde, ist bei der Reduktion des Schwefeldioxydes mittels Wasserstoff oberhalb von 800° der Eisenkatalysator verwendet worden, da durch Platin bei dieser Temperatur zu sehr die Rückbildung von Schwefeldioxyd unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelwasserstoff begünstigt wurde.



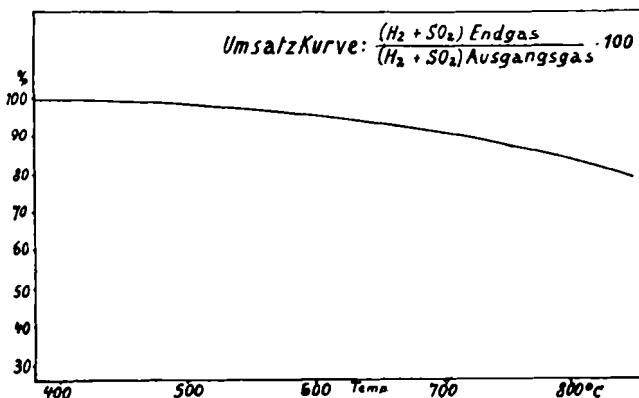
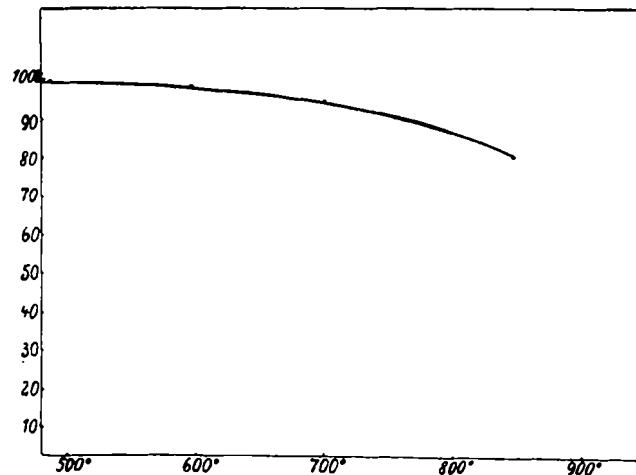
Bei der Reduktion des Schwefeldioxydes durch Kohlenoxyd ist wegen der geringen Umsatzgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen Platin als Katalysator angewendet worden. Infolge störender Nebenreaktionen, Bildung von COS und von  $\text{H}_2\text{S}$ , durch Spuren von Feuchtigkeit, welche gelegentlich in die Reaktions-

zone gelangten, ist bei hohen Temperaturen mit Eisenoxyd gearbeitet worden, da für diese Nebenreaktionen das Platin ein besonders günstiger Katalysator war.

Über die Umsatzgeschwindigkeit geben die folgenden Zahlen einen Anhalt. Bei 500° wurde mit einem Durchsatz von  $80 \text{ cm}^3/5 \text{ h}$  gearbeitet, das entspricht im freien Rohr einer Strömungsgeschwindigkeit von  $v = 2,5 \text{ cm/h}$ , ohne daß das Gleichgewicht erreicht wurde; selbst bei 575° fiel die Konstante bei dieser Geschwindigkeit noch zu klein aus. Bei 600° konnte  $v$  unter Erreichung des Gleichgewichtes schon auf 16 cm/h gesteigert werden. Diese Geschwindigkeit ist im allgemeinen beibehalten worden, jedoch erwies sich eine Erhöhung von  $v$  auf das Vierfache bei 650° mit Eisenoxyd als Katalysator noch nicht zu hoch zur Gleichgewichtseinstellung. Mit dieser Geschwindigkeit ist aber im Interesse quantitativer Absorption der Endgase nicht gearbeitet worden. Diese Angaben beziehen sich auf die Reduktion von Schwefeldioxyd mit Kohlenoxyd. Bei der Reduktion mit Wasserstoff waren Geschwindigkeiten von 30 cm/h im freien Rohr selbst bei einer Temperatur von 380° zur Einstellung des Gleichgewichtes ausreichend.

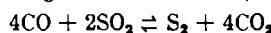
Um eine Übersicht über die Größe des Umsatzes anzugeben, ist das Verhältnis Endgas zum Ausgangsgas in Prozent für einige Temperaturen berechnet und in einer

$$\text{Umsatzkurve: } \frac{(\text{CO} + \text{SO}_2) \text{ Endgas}}{\text{CO} + \text{SO}_2 \text{ Ausgangsgas}} \cdot 100$$

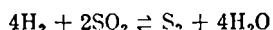


Kurve dargestellt worden. Danach liegen die Umsatzverhältnisse in dem ganzen untersuchten Temperaturgebiet günstig, derart, daß bei Temperaturen von etwa 400° der Umsatz in beiden Fällen vollständig ist, mit steigender Temperatur langsam abnimmt und bei etwa 800° immerhin noch 80% beträgt.

Für die Bestimmung der Konstanten von der Gegenseite mußten bei beiden Arbeiten einige Abänderungen an der Apparatur insofern vorgenommen werden, als bei der Gleichung



die eine Komponente, der Schwefel, als Dampf eingeführt werden muß. Bei der Reaktion



liegen sogar beide als Dämpfe vor. Wir haben hier gereinigten Stickstoff als Gasträger benutzt, der vor Eintritt in das Reaktions-

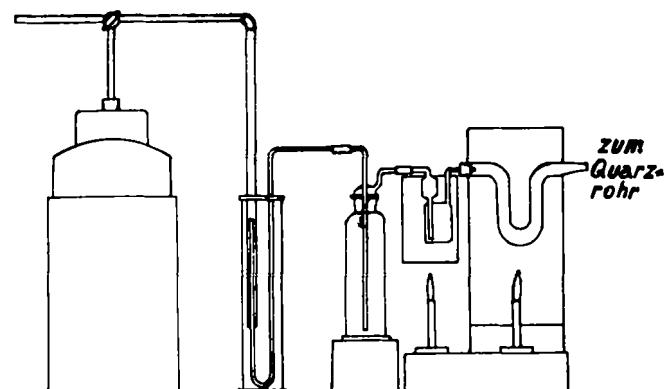
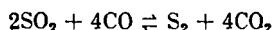


Abb. 3. Vorrichtung zum Beladen des Ausgangsgases mit Schwefeldampf.

rohr bei einer bestimmten Temperatur mit Wasser- und anschließend mit Schwefeldampf bei dessen Siedetemperatur gesättigt wurde (Abb. 3). Um eine Schwefelabscheidung vor Eintritt in den Ofen zu vermeiden, wurde die Zuleitung zum Ofen auf etwa 380° geheizt. Beim Arbeiten mit Kohlendioxyd und Schwefel war ein besonderer Gasträger nicht nötig. Die Zuführung von Schwefeldampf wurde hier dadurch erreicht, daß sich die Kohlensäure im ersten Teil des Reaktionsrohrs über einem mit geschmolzenem Schwefel gefüllten Porzellanschiffchen mit Schwefeldampf belud. Die Bestimmung der gebildeten Reaktionsprodukte geschah in beiden Arbeiten auf ähnliche Weise. Schwefeldioxyd und Wasser bzw. Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd wurden gemeinsam mit 50%iger Kalilauge und den anschließenden Apparaten zur Aufnahme der Feuchtigkeit bestimmt. Von der Gesamtgewichtsdifferenz wurde das titrimetrisch gefundene Schwefeldioxyd abgezogen. Zur Bestimmung des Schwefeldioxyds wurde der Inhalt der Kaligefäße in vorgelegte  $\frac{n}{10}$  Jodlösung gegossen, die Lösung angesäuert und dann mit  $\frac{n}{10}$  Thiosulfatlösung zurücktitriert. Der nicht zersetzte Wasserstoff, im anderen Falle das Kohlenoxyd, wurde über Kupferoxyd verbrannt und gravimetrisch bestimmt. Über die Berechnung des Schwefels befinden sich weiter unten Angaben.

Bei der Bilanz des Sauerstoffgehaltes vor und nach der Reaktion der Gegenseite



treten Unstimmigkeiten auf derart, daß sich bei tiefen Temperaturen ein Sauerstoffmangel im Endgas zeigt, bei etwa 650° der theoretische Wert erreicht wird, und von hier an mit steigender Temperatur ein Überschuß an Sauerstoff, gebunden an Schwefel, auftritt. Mehrere Ursachen können hierfür in Frage kommen, so u. a. eine Aufnahme von Schwefeldioxyd durch den Katalysator (Eisenoxyd), vermutlich unter Bildung von Eisensulfat, das dann bei höheren Temperaturen wieder SO<sub>2</sub> abspaltet. Es erscheint aber auch nicht ausgeschlossen, daß bei höheren Temperaturen Kohlenoxyd durch Reaktion mit Eisenoxyd in Kohlendioxyd übergeführt wird und darin die Differenz in der Sauerstoffbilanz zu suchen ist; eine Änderung in der Farbe der Kontaktmasse spricht für diese Auffassung; wahrscheinlich treten beide Reaktionen gleichzeitig auf.

#### Die Versuchsergebnisse.

An die Berechnung der Reaktionsisochore konnte erst gegangen werden, nachdem durch einwandfreie Versuche mehrere Gleichgewichtskonstanten mit großer Genauigkeit und reproduzierbar bestimmt waren, so daß man den bei den Rechnungen notwendigen numerischen Wert für die thermodynamisch un-

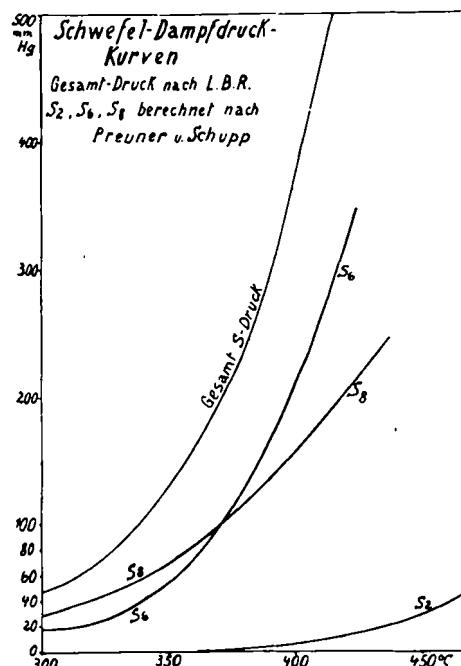
bestimmte Konstante festlegen konnte. Hierbei wurden die gefühlsmäßig sichersten experimentellen Werte der Messungen zugrunde gelegt, und zwar für die Reduktion mit Wasserstoff die Meßergebnisse bei 613° und für die Reduktion mit Kohlendioxyd diejenigen bei 650°.

Infolge der weitgehenden Übereinstimmung der Berechnung in beiden Arbeiten sei von einer getrennten vollständigen Wiedergabe abgesehen. Durch Einsetzen von H<sub>2</sub> für CO und H<sub>2</sub>O für CO<sub>2</sub> ist nötigenfalls ohne weiteres die Gleichung in die gewünschte Form umzuändern. Bei der Berechnung sind natürlich beide Formen angegeben.

Die Schwefelberechnung ist für beide Arbeiten dieselbe. Wegen der schwierigen experimentellen Bestimmung des Schwefels ist er nur errechnet worden. Auch das war umständlich, aber nötig, um über die Größenordnung des Partialdruckes jeweils orientiert zu sein. In den untersuchten Temperaturgebieten ist sein Partialdruck oft um ein Vielfaches größer als der des Kohlenoxyds oder Wasserstoffes.

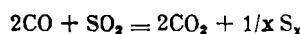
#### Berechnung der Massenwirkungskonstanten unter Berücksichtigung der einzelnen Partialdrücke der verschiedenen Schwefelmoleküle.

Nach Preuner und Schupp<sup>\*)</sup> befinden sich im Schwefeldampf hauptsächlich S<sub>2</sub>, S<sub>6</sub> und S<sub>8</sub>-Moleküle, erst bei Temperaturen über etwa 850° geht die Dissoziation bis zu S<sub>1</sub>. Deshalb sind bei folgenden Berechnungen nur die ersten drei Molekülarten ein-



gesetzt. Um die Gleichgewichtskonstanten zu berechnen, wurde mit den Partialdrucken gerechnet. In keinem Falle war der Sättigungsdruck des Schwefels erreicht. Die Schwefeldrücke wurden nach Preuner und Schupp berechnet. Der Gesamtschwefeldruck ist bis 445° der Kurve nach L. B. R. entnommen, für höhere Temperaturen ist er berechnet worden (s. Seite 168).

In der Voraussetzung, daß der prozentuale Anteil der einzelnen Schwefelmoleküle am Druck des ungesättigten Dampfes gleich dem des gesättigten ist, können die hiernach berechneten Schwefeldrücke in folgende Gleichungen eingesetzt werden<sup>7)</sup>:



$$1/x \text{S}_x = \frac{1}{16} \text{S}_8 + \frac{1}{16} \text{S}_6 + \frac{1}{16} \text{S}_2$$

<sup>\*)</sup> Ztschr. physikal. Chem. (1909).

<sup>7)</sup> Wie später bewiesen wird, spielen diese Unsicherheiten beim Schwefel in der Berechnung der Konstanten keine Rolle.

Nach Einsetzung der Partialdrücke ist

$$K_a = \frac{P_{CO_2}^2 \cdot P_{S_8}^{1/16} \cdot P_{S_6}^{1/16} \cdot P_{S_2}^{1/16}}{P_{CO}^2 \cdot P_{SO_2}}$$

$\frac{1}{16}$  S ist deshalb eingeführt worden, um die Quadrate beim CO und  $CO_2$  oder  $H_2$  und  $H_2O$  in der Formel beibehalten zu können.

Wird die Massenwirkungskonstante mit  $K_a$  bezeichnet, dann besteht die Gleichung:

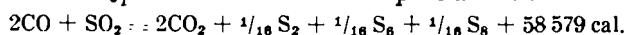
$$A = Q_0 - \sigma' T \ln T - \sigma'' T^2 - R T \ln K_a + \text{Konst. } T \quad (1)$$

(nach Haber „Thermodyn. techn. Gasreaktionen“)\*.

Die spezifischen Wärmen, die in  $\sigma$  enthalten sind, werden, soweit sie nicht bekannt sind, näherungsweise berechnet. Dann kann  $Q_0$  nach dem Kirchhoffschen Satz aus  $Q_T$  berechnet werden, und da  $K_a$  experimentell bestimmt worden ist, bleibt nur noch die Konstante als einzige unbekannte Größe. Liegt diese fest, ist auch  $K_a$  für jede beliebige Temperatur zu berechnen. Durch einfache Umformung und Einsetzen des Briggsschen Logarithmus erhalten wir aus Formel (1) die Gleichung, wie wir sie zur Berechnung von  $K_a$  benutzen:

$$\log K_a = \frac{1}{R \cdot 2,303} \left( \frac{Q_0}{T} - \sigma' \cdot 2,303 \log T - \sigma'' T - \sigma''' T^2 + \text{Konst.} \right)$$

$Q_T$  für Zimmertemperatur:



(Umwandlungswärmen s. L. B. R. u. Preuner u. Brockmüller, Ztschr. physikal. Chem. 1913.)

Für die Berechnung der mittleren Molekularwärmnen der reagierenden Gase lagen für Schwefel keine Messungen vor. Für  $S_2$ -Dampf ist deshalb der Mittelwert zwischen dem des Chlors und der permanenten Gase<sup>2)</sup> genommen worden. Aus diesem Annäherungswert und der Dissoziationswärme von  $3S_8 \rightarrow 4S_6 \rightarrow 12S_2$ , bei drei verschiedenen Temperaturen konnten die spezifischen Wärmen von  $S_8$  und  $S_6$  selbst und deren Temperaturabhängigkeit berechnet werden. Wir erhalten für die mittlere spezifische Wärme von  $S_2$ :

$$\begin{aligned} m \cdot c_p(S_2) &= 6,957 + 0,00055 T \\ &= 7,397 \text{ für } T = 800^\circ \\ &= 7,177 \text{ für } T = 400^\circ \end{aligned}$$

Hieraus berechnet sich eine Wärmeabgabe von 9140 cal für eine Abkühlung von  $800^\circ$  auf  $400^\circ$  absolut für  $3S_2$ :

Bei Umsatz von  $S_2$  zu  $S_8$  werden folgende cal frei:

$$\begin{aligned} 3S_2 \rightarrow S_8 + (64000 + 4) T \text{ cal (nach Preuner u. Schupp)} \\ + 67200 \text{ cal für } T = 800^\circ \\ + 65600 \text{ cal für } T = 400^\circ \\ + 64400 \text{ cal für } T = 100^\circ \end{aligned}$$

Die erhaltenen Werte für die Abkühlung von  $S_8$  von  $800^\circ$  auf  $400^\circ$  absolut eingesetzt, ergibt pro Grad Temperaturdifferenz  $+18,85 \text{ cal}$ .

Um den Temperaturlang zu erhalten, ist die Abkühlung bis auf  $100^\circ$  absolut und auch die Umsetzung bei dieser Temperatur noch berechnet worden:

Wärmeinhalt von  $3S_2$  bei

$$\begin{aligned} T = 400^\circ \text{ absolut: } &+ 8612 \text{ cal} \\ T = 100^\circ \text{ absolut: } &+ 2103 \text{ cal} \\ \hline &+ 6508 \text{ cal} \end{aligned}$$

Hieraus und aus den Umwandlungswärmen berechnet sich die Wärmeabgabe pro Grad:  $\frac{5308}{300} = 17,69 \text{ cal}$   $m \cdot c_p(S_8)$ , ändert sich also um  $18,85 - 17,69 = 1,16$  auf

\* Bezuglich Ableitung und Berechnung der einzelnen Größen in der Formel sei auf Haber „Thermodyn. techn. Gasreaktionen“, verwiesen.

<sup>2)</sup> Haber, „Thermodyn. techn. Gasreaktionen“.

$350^\circ$  oder pro Grad um 0,003315, so daß wir für  $m \cdot c_p(S_8)$  auf  $0^\circ$  absolut extrapoliert erhalten:

$$m \cdot c_p(S_8) = 16,861 + 0,003315 \cdot T$$

Ebenso berechnen sich die Werte für  $S_6$ .

$S_6 \rightarrow 4S_2 - 95000 \text{ cal (mit } T \text{ wenig veränderlich)}$ .

T	800°	400°	100°
$m \cdot c_p(S_8)$	7,397	7,177	7,012
$4m \cdot c_p(S_6)$	29,588	28,708	28,048
Wärmeinhalt von $4S_2$	23 670	11 483	2 805
$m \cdot c_p(S_6)$	$27,83 + 0,0044 T$		

Von den spezifischen Wärmen der übrigen Gase liegen genauere Zahlen vor, nur von  $m \cdot c_p$  für  $SO_2$  war die Umrechnung von  $t$  auf  $T$  nötig und ergibt (nach Haber<sup>10)</sup>:

$$m \cdot c_p(SO_2) \text{ für } 0-T = 6,987 + 3,3 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

$$m \cdot c_p \text{ entsteh. : } 2CO_2 \text{ und } (S_2 + S_6 + S_8)^{1/16}$$

$$m \cdot c_p \text{ verschw. : } 2CO \text{ und } SO_2$$

$$m \cdot c_p \text{ entsteh. : } 18,861 + 8,197 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,064 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (11)$$

$$m \cdot c_p \text{ verschw. : } 20,6731 + 4,230 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (11)$$

$$m \cdot c_p \text{ verschw. } - m \cdot c_p \text{ entsteh. : } 1,792 - 3,937 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,064 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

Thermodynamisch unbestimmte Konstante:

$$\text{Konst.} = - \frac{Q_0}{T} + \sigma' \ln T + \sigma'' T + \sigma''' T^2 + R \ln K_a$$

Für  $K_a$  werden die Werte der Temperatur (s. Tabelle)

$$\begin{aligned} t &= 650^\circ \\ T &= 923^\circ \end{aligned}$$

mit  $K_a I = 313$  } mit  $K_a II = 347$  } = 330 im Mittel eingesetzt.

Dann ist

$$Q_0 = 58345 \text{ cal}$$

Hiermit berechnet sich die unbestimmte Konstante zu

$$\text{Konst.} = -41,3$$

Die hiermit errechnete Kurve ist auf Seite 170 ausgezogen. Die zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten nötigen Komponenten sind außer dem Schwefel bestimmt worden. Der Schwefel ist bei den Versuchen aus dem gebildeten Kohlendioxyd im anderen Falle aus dem Wasser berechnet worden, und zwar folgendermaßen:

$$CO_2 \text{ in g Mol} \cdot \frac{1}{2} \cdot 32 = S \text{ (in g)}$$

Da die Konstante aus den Drucken zu berechnen ist, müssen die Anzahl Gramm Schwefel in die einzelnen Partialdrücke umgerechnet werden, z. B.:

Versuchstemperatur  $650^\circ \rightarrow T = 973^\circ$ .

Gefunden:

	g	Gr.-Mol.	cm <sup>3</sup>	p mm Hg
CO <sub>2</sub> . . .	0,2740	0,00623	139,5	540
CO . . .	0,0015	0,0000341	0,765	2,96
(als CO <sub>2</sub> gewogen)				
SO <sub>2</sub> . . .	0,1189	0,001859	41,6	161
S . . .	0,0995*)		S <sub>2</sub> = 4,72*)	18,2
			S <sub>6</sub> = 7,26*)	28,1
			S <sub>8</sub> = 2,08*)	80,5

\*) Berechnet.

Werden die Partialdrücke in die Formel der Massenwirkungskonstanten eingesetzt, dann ist

$$K_a = \frac{540^\circ \cdot 18,2^{1/16} \cdot 28,1^{1/16} \cdot 80,5^{1/16}}{2,96^\circ \cdot 161} \approx 347$$

<sup>10)</sup> „Thermodyn. techn. Gasreaktionen.“

<sup>11)</sup> Werte für CO und  $CO_2$  s. Terres u. Schierenbeck, Gas- u. Wasserfach 1924.

Wie sich auch bei den späteren Ausrechnungen ergibt, spielt der Schwefel bei den Berechnungen der Konstanten in bezug auf die Größenordnung kaum eine Rolle. Da er äußerst schwer zu bestimmen, bei den Gegenversuchen auch nicht berechnet ist, sind die Konstanten der Gegenversuchsreihe ohne die Schwefelwerte berechnet.

Über die Größe der Gleichgewichtskonstanten und ihren Gang mit der Temperatur ist folgendes zu sagen:  
Bei den ersten Versuchen schienen die experimentellen Schwierigkeiten unüberwindlich, da es nicht möglich war, auch nur einigermaßen konstante Werte zu erhalten, und die geringsten Änderungen in der Reaktions-

## Versuchsergebnisse der Reduktion von Schwefeldioxyd mit Kohlenoxyd\*).

t °C	Anfangsgas		Endgas						K <sub>a</sub>	log K <sub>a</sub>		
	Vol.-%		gravimetrische Analyse			Vol.-%						
	CO	SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> g	CO g	SO <sub>2</sub> g	CO <sub>2</sub>	CO	SO <sub>2</sub>				
593	65,8	34,2	0,9637	0,0065	0,0348	96,9	0,7	2,4	2320	3,36		
593	66,6	33,4	1,0613	0,0125	0,01024	98,3	1,1	0,6	3075	3,49		
600	61,4	38,6	0,1610	0,0006	0,0331	88,0	0,3	11,7	1485	3,17		
603	63,8	36,2	0,5302	0,0023	0,0582	93,1	0,4	6,5	1830	3,25		
650	58,3	41,7	0,2740	0,0015	0,1189	81,6	0,4	18,0	347	2,54		
650	62,4	37,6	0,3315	0,0030	0,0518	90,2	0,8	9,0	313	2,49		
651	67,2	32,8	0,6614	0,0260	0,0608	95,6	3,8	0,6	268	2,43		
652	62,0	38,0	1,1010	0,0090	0,1918	88,8	0,7	10,5	347	2,54		
700	67,5	32,5	0,3282	0,0186	0,00494	93,7	5,3	1,0	80,7	1,90		
700	68,0	32,0	0,3967	0,0329	0,00634	91,5	7,5	1,0	37,7	1,57		
700	66,0	34,0	0,1497	0,0054	0,00788	93,2	3,4	3,4	58,7	1,77		
700	66,0	34,0	0,1528	0,0078	0,00865	91,7	4,7	3,6	28,0	1,44		
700	66,3	33,7	0,4264	0,0191	0,0210	92,8	4,1	3,1	41,0	1,61		
700	65,2	34,8	0,1709	0,0037	0,0120	93,5	2,0	4,5	123,0	2,07		
702	64,7	35,3	0,3950	0,0113	0,0374	91,5	2,6	5,9	52,7	1,72		
703	65,7	34,3	0,2145	0,0071	0,01325	93,1	3,1	3,8	49,5	1,69		
710	63,8	36,2	1,4869	0,0172	0,3355	85,8	1,0	13,2	67,5	1,83		
710	63,7	36,3	1,2693	0,0308	0,1601	90,0	2,2	7,3	54,0	1,73		
710	68,5	31,5	0,7022	0,0730	0,01142	89,7	9,3	1,0	23,5	1,37		
850	71,8	28,2	0,2180	0,0715	0,0079	74,0	24,2	1,8	1,22	0,08		
850	71,8	28,2	0,2211	0,0732	0,00871	74,0	24,2	1,8	1,25	0,09		
Gegenversuchsreihe												
550			0,3525	0,0013	0,00070	99,5	0,37	0,13	70000	4,84		
630			0,2273	0,0065	0,00040	97,1	2,77	0,13	1290	3,11		
650			0,0658	0,0018	0,0016	95,8	2,60	1,60	83	1,92		
660			0,2041	0,0033	0,00412	97,1	1,57	1,33	440	2,64		
668			0,3639	0,0046	0,0249	94,4	1,2	4,4	185	2,26		
705			0,2856	0,0082	0,0288	92,6	1,0	6,4	162	2,21		
708			0,4493	0,0041	0,2591	71,2	0,6	28,2	55	1,74		

\*) Versuche von Kurt Schultze.

## Versuchsergebnisse.

t °C	Anfangsgas		Endgas						K <sub>a</sub>	log K <sub>a</sub>		
	Vol.-%		gravimetrische Analyse			Vol.-%						
	H <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O g	H <sub>2</sub> g	SO <sub>2</sub> g	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>				
385	66,5	33,5	0,6032	0,0014	0,01265	99,1	0,32	0,58	90500	4,95		
433	66,7	33,3	0,8204	0,0061	0,01235	98,9	0,70	0,40	10000	4,00		
433	65,6	34,4	1,2934	0,0041	0,156	97,0	0,34	2,66	7975	3,90		
433	66,2	33,8	1,3851	0,0031	0,0715	98,3	0,23	1,46	28201	4,45		
438	65,7	34,3	0,6455	0,0015	0,07127	96,9	0,21	2,89	3497	3,54		
438	65,6	34,4	0,7333	0,0016	0,07127	97,2	0,20	2,60	4057	3,60		
505	66,8	33,2	0,5844	0,0131	0,01736	97,3	2,18	0,82	1144	3,05		
555	65,3	34,7	0,6661	0,0160	0,0816	96,4	0,23	3,37	239	2,37		
613	65,1	34,9	1,3483	0,0070	1,1988	95,6	0,46	3,94	52,5	1,72		
613	68,2	31,8	0,8987	0,0864	0,0364	90,4	8,7	0,89	45,4	1,65		
613	68,0	32,0	0,9900	0,0738	0,0236	92,5	6,8	0,62	115	2,06		
700	67,1	32,9	0,2219	0,0362	0,0548	81,2	13,2	5,6	2,87	0,45		
700	68,2	31,8	0,5579	1,1240	0,139	77,2	17,2	5,6	1,60	0,20		
700	64,0	36,0	0,2102	0,0233	0,0509	84,8	9,4	5,8	6,29	0,79		
800	71,0	29,0	0,1472	0,0505	0,0243	72,0	24,7	3,3	1,09	0,03		
800	76,0	24,0	0,1270	0,0984	0,0259	54,6	42,3	3,1	0,21	0,32 —1		
850	68,0	32,0	0,1393	0,0427	0,0548	70,6	21,6	7,8	0,57	0,76 —1		
850	60,5	39,5	0,1868	0,0038	0,1157	84,0	1,7	14,3	0,42	0,62 —1		
Gegenversuchsreihe												
370			0,6931	0,0033	0,00257	98,6	0,4	1,0	110130	5,04		
400			0,5868	0,0044	0,0032	97,8	0,7	1,5	36200	4,55		
450			0,3004	0,0035	0,0024	96,8	1,1	2,1	8797	3,94		
485			0,4992	0,0107	0,0076	94,0	2,0	4,0	1374	3,13		
490			1,1980	0,0220	0,0171	94,5	1,7	3,8	1991	3,29		
600			3,3208	0,1790	0,0155	84,0	4,7	11,3	66,42	1,82		
700			0,2283	0,0266	0,0236	71,1	8,3	20,6	7,78	0,89		

temperatur schon die Konstanten um eine Zehnerpotenz veränderten. Vergleichsweise Durchrechnungen der Versuchswerte ergaben aber infolge der Tatsache, daß sowohl die Konzentrationen des Kohlendioxys als des Kohlenoxydes als des Wasserdampfes und des Wasserstoffes mit ihren Quadraten den Berechnungen zugrunde liegen, daß sehr geringe Änderungen in der Endgaszusammensetzung einen außerordentlichen Gang der Konstanten verursachten.

Zunächst sind in nachstehenden Tabellen die gemessenen Gleichgewichtswerte, ausgehend von beiden Seiten der Gleichung, zusammengestellt, wozu nur die wirklich sicheren Versuche aus einer großen Anzahl ausgewählt worden sind. Die graphische Wiedergabe der Konstante sowohl als der  $\log K_a$  ist angefügt und ebenso die Umsatzkurve.

Umsatztabelle.

t °C	$\frac{\text{Endgas}}{\text{Ausgangsgas}} \cdot 100$
593	98,9
593	97,7
650	97,0
650	93,0
700	95,7
700	94,7
850	81,0
850	81,0

#### Ergebnisse der Reduktion von Schwefeldioxyd mit Wasserstoff<sup>12).</sup>

Die Berechnungen unterscheiden sich grundsätzlich nicht von den oben ausgeführten. Die Werte ändern sich selbstverständlich, soweit sie durch die spez. Wärmen und Wärmetonungen des Wassers und Wasserstoffes bedingt sind. Im folgenden sind deshalb nur die wichtigsten Zahlen der Berechnung mitgeteilt.

$$K_a = \frac{P_{H_2}^2 \cdot P_{S_2}^{1/16} \cdot P_{S_8}^{1/16} \cdot P_{S_{rh}}^{1/16}}{P_{SO_2} \cdot P_{H_2}}$$

Die Bildungswärme des Wassers für Zimmertemperatur und Dampf berechnet sich zu

$$\begin{aligned} 4H_2 + 2O_2 &= 4H_2O + 273\,200 \text{ cal (flüssig)} \quad (\text{L. B. R.}) \\ 4 \cdot 10\,400 &= 41\,600 \text{ cal (Verdampf.-Wärme bei Zimmertemperatur)} \\ &\quad + 231\,600 \text{ cal} \end{aligned}$$

Für die Wärmetonung  $Q_T$  der Reaktion ergibt sich

$$\begin{aligned} 4H_2 + 2O_2 &= 4H_2O + 231\,600 \text{ cal} \\ 2SO_2 &= 2O_2 + 2S_{rh} - 142\,200 \text{ cal} \end{aligned}$$

$$4H_2 + 2SO_2 = 4H_2O + 2S_{rh} + 89\,400 \text{ cal}$$

$$2H_2 + SO_2 = 2H_2O + S_{rh} + 44\,700 \text{ cal}$$

$$2H_2 + SO_2 = 2H_2O + \frac{1}{16}\{S_2\} + \frac{1}{16}\{S_8\} + \frac{1}{16}\{S_{rh}\} + 38\,460 \text{ cal}$$

Für die mittleren spez. Wärmen setzen wir ein für Wasser dampf:

$$2 \cdot m \cdot c_p = 16,26 + 1,2770 \cdot 10^{-3} T - 0,172 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 0,21 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 \quad (\text{Terres u. Schierenbeck, Gas- u. Wasserfach 1924.})$$

für Wasserstoff:

$$2 \cdot m \cdot c_p = 13,536 + 0,8928 \cdot 10^{-3} T \quad (\text{Neumann})$$

so daß unter Berücksichtigung der oben angeführten Werte für S und SO<sub>2</sub> sich ergibt:

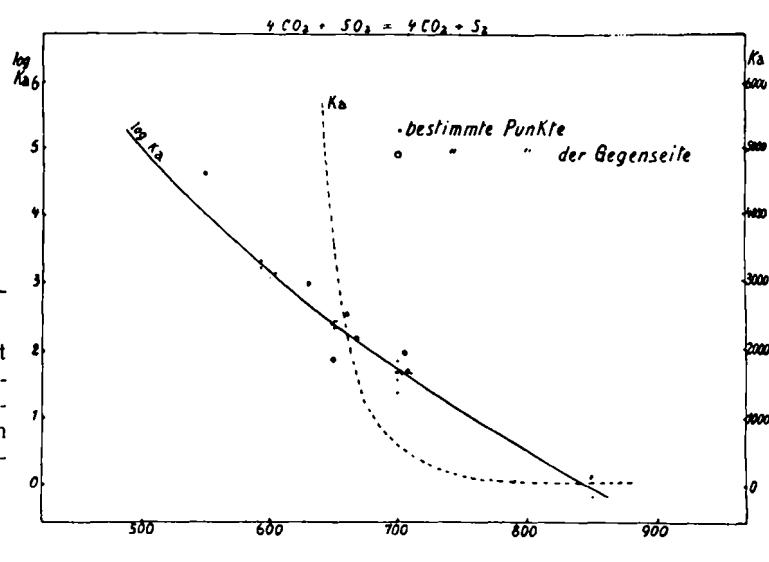
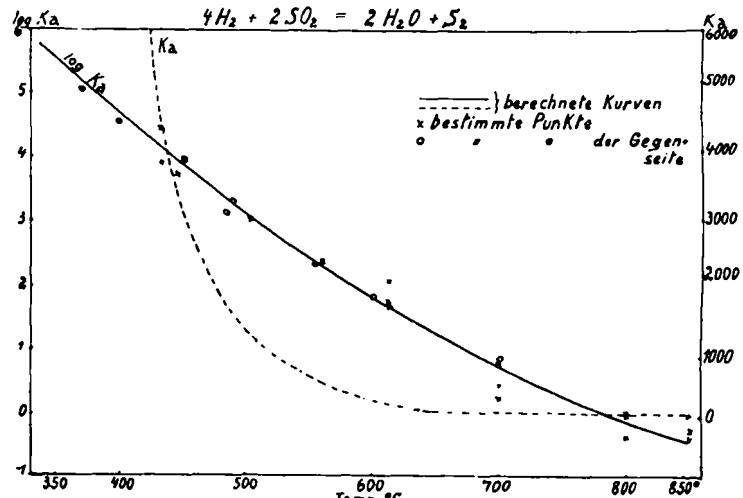
$$m \cdot c_p \text{ verschw.} - m \cdot c_p \text{ entst.} = 1,0363 + 2,3998 \cdot 10^{-3} T + 0,172 \cdot 10^{-6} T^2$$

Setzen wir als sichersten Wert für  $K_a = 28\,201$  bei  $T = 706^\circ$  ein, dann ist  $Q_o = 37\,931$  cal und die thermodynamisch unbestimmte Konstante

$$\text{Konst.} = -25,88.$$

Die hiermit errechnete Kurve ist ebenfalls im Kurvenblatt ausgezogen, die experimentell bestimmten Punkte sind eingezzeichnet.

<sup>12)</sup> Von H. Fortkord.



Umsatztabelle.

t °C	$\frac{\text{Endgas}}{\text{Ausgangsgas}} \cdot 100$
385	99,5
433	99,2
505	98,0
555	96,4
613	93,3
700	89,5
800	79,7
850	78,2

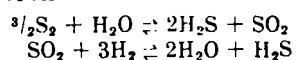
#### Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit ist die Reduktion des Schwefeldioxydes mittels Kohlenoxyd und Wasserstoff in dem Temperaturgebiet von 350° bis 850° studiert worden. Es handelt sich um Gleichgewichtsreaktionen, die im Generator und bei Schwefelreinigungsverfahren als Teilreaktionen eine Rolle spielen.

Die Konstanten liegen günstig, derart, daß die Reduktion von Schwefeldioxyd mittels Kohlenoxyd als auch mittels Wasserstoff im Temperaturgebiet bis gegen 600° praktisch quantitativ verläuft, mit steigender Temperatur abnimmt, aber bei 800° immer noch etwa 80% beträgt. Die Umsatzgeschwindigkeiten sind verhältnismäßig klein, jedoch derart, daß bei der Reduktion mit Kohlenoxyd von 500° ab und bei der Reduktion mit Wasserstoff schon von 350° ab eine Größenordnung erreicht wird, die eine technische Verwertung der Reaktionen nicht ausschließt.

Die Reduktion von Schwefeldioxyd mittels Kohlenoxyd gibt als Nebenreaktion bei höheren Temperaturen Kohlenoxysulfid oder Schwefelkohlenstoff und Kohlendioxyd, bei der Reduktion mit Wasserstoff tritt oberhalb

von etwa 800° eine weitere Reaktion des entstandenen Schwefels mit Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff ein. Außerdem reagieren



Die letzten Reaktionen sind noch in Arbeit. Die anderen Gleichgewichte sind von beiden Seiten gemessen worden, der Verlauf der Kurven ist rechnerisch und experimentell festgestellt worden. Die Kurven zeigen in beiden Fällen gute Übereinstimmung. [A. 180.]

## Die elektrische Leitfähigkeit der Milch, ihr Wesen und ihre Anwendung.

Von Ing. Dr. techn. JOSEF KRENN,

Kommissär der Landwirtschaftlich-chemischen Bundesversuchsanstalt in Wien.

Aus dem am 28. Mai 1931 auf der 44. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Wien, Fachgruppe Landwirtschaftschemie, gehaltenen Vortrag.

(Eingeg. 29. Oktober 1931.)

Im Jahre 1891 hat Thörner Leitfähigkeitsmessungen in Milch ausgeführt, um den Fettgehalt und einen etwaigen Wasserzusatz zu ermitteln. Sein Ergebnis war grundsätzlich wohl richtig, indem er behauptete, den Fettgehalt auf diese Weise nicht bestimmen, wohl aber den Nachweis einer Verwässerung erbringen zu können. 1906 veröffentlichten A. Schmid und unabhängig davon Schnorr Arbeiten über die Leitfähigkeit der Milch, in welchen zum ersten Male ausgesprochen wird, daß diese Methode zur Erkennung von Milch euterkranker Kühe verwendet werden kann. Diese Methode geriet aber dann anscheinend in Vergessenheit, und erst 1918 und 1925 machte Strohecker in zwei Arbeiten neuerlich auf diese Methode zur Erkennung krankhaft veränderter Milch aufmerksam. 1928 begann ich sodann mit meinen Arbeiten, über deren Ergebnisse ich nachfolgend des genaueren berichten möchte. Zunächst seien noch im Zusammenhang jene wichtigeren Arbeiten kurz erwähnt, welche meinen Arbeiten nachfolgend bis zum heutigen Tage über diesen Gegenstand veröffentlicht wurden. Im Jahre 1930 kamen einerseits Dannhofer und Moser, anderseits Rüdiger, Mayr und Wurster zu den gleichen Ergebnissen wie ich bezüglich der Brauchbarkeit der Methode. G. Roeder, Leipzig, hat in einer Reihe bemerkenswerter Arbeiten über das Wesen der elektrischen Leitfähigkeit der Milch berichtet, und schließlich erschien kürzlich eine Veröffentlichung von W. Müller, welche sich vor allem mit dem Einfluß der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit der Milch beschäftigt.

So wie bei allen Flüssigkeiten ist auch bei der Milch die elektrische Leitfähigkeit in erster Linie eine Funktion der Menge der in ihr enthaltenen ionisierten Salze. Wenn auch nicht ganz genau, so können wir immerhin annähernd aus der Menge der Asche der Milch auf die Menge der Salze schließen, die für eine Ionisation in Betracht kommen. Da nun der Aschengehalt der Milch eine fast konstante Größe darstellt, so müßte eigentlich auch die Leitfähigkeit nur geringe Schwankungen aufweisen. Die Wirklichkeit lehrt aber gerade das Gegenteil, indem bei gleichem Aschengehalt ganz verschiedene Leitfähigkeitswerte gefunden werden. Diese Tatsache überrascht aber nicht, da wohl nur geringe Abweichungen in der Aschenmenge, aber unter Umständen bedeutende Verschiebungen in den einzelnen, die Asche zusammensetzenden Salzen bestehen und die verschiedenen Salze verschieden stark dissoziert sind<sup>1)</sup>.

In der Milch finden wir aber außer den Salzen auch die Nichtelektrolyte Fett, Eiweißstoffe und Milchzucker. 1912 hat Flohil darauf hingewiesen, und ich konnte es besonders für das Fett bestätigen, daß diese große Menge von Nichtelektrolyten die Leitung des Stromes herabsetzen. Das zeigt folgende Tabelle:

Milch Nr.	Fett %	Spez. Gewicht	Trocken- masse %	Fettfreie Trocken- masse %	Re- fraktion	$k_{18} \times 10^{-4}$
1	4,65	1,0369	15,07	10,42	42,2	37,93
2	4,90	1,0359	15,12	10,22	42,8	36,59
3	4,70	1,0360	14,90	10,20	41,5	38,08
4	4,25	1,0360	14,36	10,11	42,1	39,81
5	4,60	1,0354	14,63	10,03	41,4	39,97
6	4,00	1,0353	13,88	9,88	40,9	39,49
7	4,45	1,0342	14,15	9,70	40,9	39,81
8	3,45	1,0347	13,08	9,63	40,9	39,65

Es handelt sich hier, wie aus den Zahlen für spezifisches Gewicht, fettfreie Trockenmasse und Refraktion ersichtlich, um sogenannte „gehaltreiche“ Milch, besonders gehaltreich an Eiweißstoffen und Milchzucker. Der erniedrigende Einfluß des Fettes zeigte sich bei meinen Untersuchungen von Mischmilch mit durchschnittlich 3,62% Fett, aus einer Wiener Großmolkerei stammend, und von aus solcher Milch hergestelltem Kaffeeobers (mit etwa 10%) und Schlagobers (mit über 30% Fett). Während für die Milch Werte von  $44 \times 10^{-4}$  gefunden wurden, zeigt Kaffeeobers nur mehr solche von 39 und Schlagobers sogar nur mehr Werte von  $26 \times 10^{-4}$ . Man sieht also, daß alle Milchbestandteile auf das elektrische Leitvermögen der Milch ihren Einfluß ausüben und man daher nicht berechtigt ist, die Leitfähigkeit nur als einen Ausdruck des Salzgehaltes oder gar des Chlorgehaltes zu bezeichnen, wenn auch letztere von maßgebendem Einfluß sind.

Von anderen Einflüssen auf die Leitfähigkeit der Milch ist vor allem ihr Säuregehalt zu nennen. Solange derselbe sich in normalen Grenzen bewegt, ist ein Einfluß auf die Größe der Leitfähigkeit ganz untergeordnet. Das überrascht nicht, da ja dieser sogenannte „native“ Säuregrad nur ein Ausdruck für das Basenbindungsvermögen einiger spezifischer Milchbestandteile ist. Anders wird es jedoch, wenn durch die Lebenstätigkeit gewisser Bakterien Milchsäure entsteht. Nach meinen Erfahrungen kommt dies praktisch erst zur Auswirkung, sobald der Säuregrad der Milch 8,4° SH. übersteigt. Es kann daher in Milch, die sich in beginnender Säuerung befindet, die Messung nicht zur Beurteilung herangezogen werden. Man muß daher stets beobachten, ob der Säuregrad der Milch vielleicht schon 8,4° SH. übersteigt, während sonst der Säuregrad für die Auswertung der Meßergebnisse belanglos ist.

Konservierungsmittel, welche befähigt sind, Ionen zu bilden, werden, der Milch zugesetzt, deren Leitfähigkeit erhöhen.

Hier möchte ich auch gleich kurz auf eine Anwendungsmöglichkeit der Leitfähigkeitsmessung in der Marktkontrolle der Milch hinweisen. Bekanntlich ist es ziemlich umständlich, bei einer richtig durchgeföhrten

<sup>1)</sup> Vgl. G. Roeder.