

# **Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

## **I. Beitrag zur Aufklärung des Schwefelsäurekontaktprozesses**

**Plüddemann, Werner**

**1907**

6. Berechnung der  $\text{SO}_3$ -Partialdruck aus den gefundenen Gesamtdrucken

[urn:nbn:de:bsz:31-274354](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-274354)

## 6. Berechnung der SO<sub>3</sub>-Partialdrucke aus den gefundenen Gesamtdrucken.

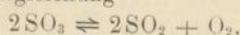
Die Umrechnung der gefundenen Gesamttensionen auf SO<sub>3</sub>-Partialdrucke gestaltet sich, abgesehen von den Sulfaten des Cers, bei denen Valenzwechsel mit der Zersetzung verbunden ist, überaus einfach.

Handelt es sich doch nur darum, die gefundenen Gesamtdrucke nach der Reaktionsisotherme in die Partialdrucke der Komponenten des Gasgemisches zu zerlegen, was in allen Fällen nach der Gleichung

$$K_p = \frac{p^2 \text{SO}_2 \cdot p \text{O}_2}{p^2 \text{SO}_3 \cdot 760}$$

geschehen konnte, worin K<sub>p</sub> die Gleichgewichtskonstante für die Partialdrucke, pSO<sub>2</sub>, pO<sub>2</sub>, pSO<sub>3</sub> die Partialdrucke der Gase sind. Um aber der langwierigen Rechnung<sup>1)</sup> aus dem Wege zu gehen, welche die arithmetische Auflösung dieser Gleichung bei gegebenem Gesamtdruck nach pSO<sub>3</sub> erfordert, wurden die Werte von pSO<sub>3</sub> auf graphischem Wege bestimmt und zwar in folgender Weise:

Die Gasphase über zersetzten Sulfaten besteht allgemein aus den Produkten der Reaktionsgleichung



Es handelt sich also um den SO<sub>3</sub>-Partialdruck in einem Gasgemisch, bestehend aus 66,67 % SO<sub>2</sub> und 33,33 % O<sub>2</sub>, das sich im Gleichgewicht befindet.

Nun geben Bodenstein und Pohl<sup>2)</sup> in den letzten Tabellen die mit Hilfe ihrer Gleichgewichtskonstanten durchgeführten »Ausbeuteberechnungen« für ein theoretisches Gemisch von SO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> an. Allerdings sind hier als Ausbeuten die Volumenprocente umgewandelten SO<sub>2</sub> von dem im Anfangsgas vorhandenen SO<sub>2</sub> angegeben. Für die Berechnung der Partialdrucke von SO<sub>3</sub> im Gasgleichgewicht bedurfte es aber der Kenntnis der Volumenprocente SO<sub>3</sub> im Endgas, welches infolge der bei der Reaktion auftretenden Volumenkontraktion ein wenig niedrigeren Wert besitzt. Er ist aber aus den Bodenstein-Pohlischen Ausbeuten durch einfache Umrechnung zu erhalten, die hier nicht näher ausgeführt werden braucht. Die gefundenen Werte sind in der folgenden kleinen Tabelle aufgetragen.

	400°	500°	600°	700°	800°	900°
Ausbeuten für 66,67 % SO <sub>2</sub> und 33,33 % O <sub>2</sub> . . . . .	98,1	91,3	76,3	51,5	30,1	16,0
Vol.-pCt. SO <sub>3</sub> im Endgas . . . . .	97,5	87,3	69,0	41,5	22,4	11,25

<sup>1)</sup> Die Gleichung ist für pSO<sub>3</sub> vom dritten Grade und kann nur durch Probieren gelöst werden.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 11, 384 [1905].

Die Rechnung wurde von je 100 zu 100° ausgeführt und nur die benötigten Zwischenwerte wurden durch graphische Interpolation von 20 zu 20° gefunden. Die so bestimmten Werte für die Volumenprozent  $\text{SO}_3$  im Endgasgleichgewicht wurden dann mit den experimentell gemessenen Gesamtdrücken der Sulfatzerersetzung multipliziert, und dadurch die Partialdrücke an  $\text{SO}_3$  direkt in mm Quecksilber erhalten. In folgender Tabelle und dem bereits S. 13 erläuterten Diagramm 2 sind die hiernach erhaltenen Partialdrücke an  $\text{SO}_3$  in Abhängigkeit von der Temperatur eingetragen für das Sulfat der verschiedenen Oxyde, welches jeweils die niedrigsten Drucke zeigte und deshalb für den Kontaktprozeß in Betracht kommen kann.

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$		$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$		$2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$	
$\theta$	P	$\theta$	P	$\theta$	P
580	24,7	580	20,4	560	11,5
600	36,6	600	24,2	580	20,4
620	50,5	620	30,2	600	22,8
640	70,6	640	36,2	620	37,8
660	93,3	660	43,7	640	83,8
680	133,5	680	54,0	660	208,0
700	232,0	700	72,2	—	—
—	—	720	95,5	—	—
—	—	740	154,5	—	—

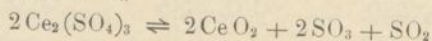
$2\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$		$\text{ThO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$		$2\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$	
$\theta$	P	$\theta$	P	$\theta$	P
600	42,7	—	—	—	—
620	44,0	620	12,6	520	14,0
640	49,5	640	14,4	540	24,0
660	53,0	660	18,7	560	38,0
680	56,3	680	25,8	580	86,0
700	57,0	700	33,2	600	394,0
720	58,5	720	41,5	—	—
740	68,0	740	51,6	—	—
760	71,6	760	62,5	—	—
780	82,0	780	77,5	—	—
800	101,5	800	95,0	—	—



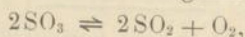
Komplizierter gestalten sich die Berechnungen bei den Sulfaten des Cers, da diese sich, wie oben gezeigt, anders als die eben besprochenen Sulfate, nämlich unter Valenzwechsel (Oxydation bezw. Reduktion) zersetzen.

Die  $\text{SO}_3$ -Partialdrucke des Cerisulfats wurden nicht berechnet, weil Cerisulfat für die Klärung der Kontaktwirkung des  $\text{CeO}_2$  infolge seiner niedrigen Zersetzungstemperatur ohne Bedeutung ist. Die Berechnung würde zudem etwas unsicher sein, weil für die Temperaturen 400—500° die Konstanten nicht bekannt sind und daher aus den Bodenstein-Pohlschen Werten graphisch extrapoliert werden müßten, also ungenau würden.

Vom Cerosulfat hingegen wurden die  $\text{SO}_3$ -Partialdrucke berechnet. Seine Zersetzungsgleichung



entspricht dem Gleichgewicht eines Gasgemisches



welches noch ein weiteres Mol  $\text{SO}_2$  im Überschuß enthält. Sein Gleichgewicht ist danach identisch mit dem, das durch ein Anfangsgas von 25 %  $\text{O}_2$  (1 Mol) und 75 %  $\text{SO}_2$  (3 Mol) erreicht wird. Mit Hilfe dieser zahlenmäßigen Gaszusammensetzung und der bekannten Gleichgewichtskonstanten wurden dann durch Probieren auch hier zunächst die Vol. %  $\text{SO}_3$  im Endgas aus der Gleichung

$$K_P = \frac{p^2\text{SO}_2 \cdot p\text{O}_2}{p^2\text{SO}_3 \cdot 100}$$

gefunden.

Diese Zahlen sind folgende:

$\theta$	Vol. % $\text{SO}_3$ im Endgas
600	66,5
700	65,0
800	58,0
900	42,5

Der Einfachheit halber wurden auch hier nicht die Werte für alle benötigten Temperaturen berechnet, sondern nur für 4, im Abstand von je 100° und die dazwischen liegenden Werte von 20 zu 20° graphisch intrapoliert.

Die so gefundenen Zahlen wurden dann mit dem Wert der Gesamttension des Cerosulfats multipliziert. Es ergaben sich dadurch folgende  $\text{SO}_3$ -Partialdrucke für Cerosulfat:

$\theta$	P	$\theta$	P
680	16,5	800	36,6
700	19,5	820	55,3
720	23,0	840	94,3
740	25,0	860	153,0
760	28,1	880	217,0
780	30,5	900	302,0

### 7. Berechnung der Wärmetönungen aus den $\text{SO}_3$ -Partialdrucken.

Der im Gasgemisch vorhandene  $\text{SO}_3$ -Partialdruck ist für eine bestimmte Temperatur gleich dem  $\text{SO}_3$ -Druck des Sulfats. Aus den im vorigen Abschnitt errechneten  $\text{SO}_3$ -Partialdrucken der Sulfate sind die Reaktionswärmen der Sulfatzersetzung resp. Bildung in folgendem berechnet worden.

Es geschah dies nach der van't Hoff'schen Näherungsgleichung der integrierten Clausiusschen Formel:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{-q}{RT^2};$$

$$q = \frac{4,584 (\log p_2 - \log p_1) \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1},$$

worin  $p_2$  und  $p_1$  die  $\text{SO}_3$ -Partialdrücke sind,  $T_2$  und  $T_1$  die zugehörigen Temperaturen in absoluter Zählung,  $q$  die Reaktionswärme.

Die Wärmen wurden von je  $20^\circ$  zu  $20^\circ$  aus den intrapolierten Kurvenwerten errechnet und die wahrscheinlichsten Mittelwerte durch die  $\text{SO}_3$ -Partialdrücke in genau derselben Weise kontrolliert. Hierzu wurde zuerst aus 2 Werten der gefundenen  $\text{SO}_3$ -Kurve die Integrationskonstante  $B$  für die Formel

$$\log p = \frac{q}{4,584T} + B$$

gesucht und ihr Mittelwert einer weiteren Berechnung der übrigen Punkte zugrunde gelegt.

Aus den errechneten  $\text{SO}_3$ -Drucken wurden sodann die Gesamtdrucke, wie oben berechnet, mit Hilfe der Bodenstein-Pohl'schen ungeretzten Vol.-pCt.  $\text{SO}_3$  im Endgas, deren Tabelle S. 71 angegeben ist, resp. deren Intrapolationswerten.

Von Cerisulfat wurde weder die Wärme noch die Kurve berechnet wegen der schon erwähnten Ungenauigkeiten, die eine Extrapolation der Konstanten in dem Temperaturintervall seiner Zersetzung bedingen