

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

I. Beitrag zur Aufklärung des Schwefelsäurekontaktprozesses

Plüddemann, Werner

1907

3. Ausführung des Versuches mit Ferrisulfat und Vergleich der Ergebnisse mit den von d' Ans gefundenen Werten

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

mal die Anordnung aus einander nehmen zu müssen. Dadurch wurde es ermöglicht, mit ein und derselben größeren Substanzmenge viele Bestimmungen auszuführen; denn beim wiederholtem Öffnen und Schließen dringt stets etwas Luft in das Reaktionsrohr ein; ferner dann, wenn versehentlich in den Puffer ein größerer Druck eingelassen war, als dem Zersetzungsdruck entsprach. Besonders in diesem Falle wurde der ganze Apparat bei geöffnetem H_1 und H_2 evakuiert, und nun natürlich als Puffer vor dem Druckausgleich und Feststellung des Gleichgewichts ein geringerer Druck eingelassen als zuvor. Auf gleiche Weise konnte der Gleichgewichtsdruck zuweilen von zwei Seiten erreicht werden. Doch wurde die Kontrolle der Werte gewöhnlich dadurch erhalten, daß man den Apparat bei H_2 evakuierte und dann von neuem Luft vom abgelesenen Druck in den Kühler einließ und nach einiger Zeit von neuem den Hahn H_1 öffnete. Es zeigte sich dann derselbe, zuvor gemessene Druck konstant.

Das Volumen des Luftpuffers, mit dem die meisten Drucke bestimmt wurden, verhielt sich zu dem des Reaktionsrohres wie 8:1, er war also erheblich größer und sollte es sein, um einer Diffusion des SO_3 in den Manometerraum trotz längerer Versuchsdauer vorzubeugen. Die Genauigkeit der Werte war dadurch auf etwa ± 8 mm verringert, wenn das Manometer 1 mm Ablesung gestattete. War jedoch die Druckkurve im wesentlichen bestimmt, so wurden die Punkte mit einem kleineren Luftpuffer, sonst gleicher Konstruktion, kontrolliert. Hier verhielten sich die Räume wie 3:1, so daß die angegebenen Werte auf ± 3 mm genau sind.

3. Ausführung des Versuches mit Ferrisulfat und Vergleich der Ergebnisse mit den von d'Ans gefundenen Werten.

Als ausführliches Beispiel sei die Zersetzung des wasserfreien Ferrisulfats beschrieben, deren Resultat gleichzeitig mit dem von d'Ans gefundenen verglichen werden kann.

Käufliches Ferrisulfat wurde zur Entwässerung und zur Befreiung von Schwefelsäure im Vakuum von 14 mm auf 300° erhitzt. Die Analyse wurde ausgeführt durch Glühen des erhaltenen Sulfats im Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz.

Die Analyse ergab:

Angew. Menge Sulfat:	0,9162	0,1945	0,5001 g	ber. für
Gef. » Oxyd	0,3630	0,0790	0,1973 »	$Fe_2O_3 \cdot 3 SO_3$
Gef. » SO_3	60,3 %	59,4 %	60,5 %	60,0 %

Zersetzung des Sulfates:

t	θ	p. vor dem Ausgl.	p. nach dem Ausgl. (mm Hg)
8,05	599	22	55
8,10	—	50	52,5 darauf evakuiert
8,15	—	52,5	53,0
8,20	—	53,0	53,0
9,00	630	96	98
9,05	—	98	100
9,10	—	100,5	102,5
9,15	—	102,5	102,5 darauf evakuiert
9,20	—	102,5	102,5

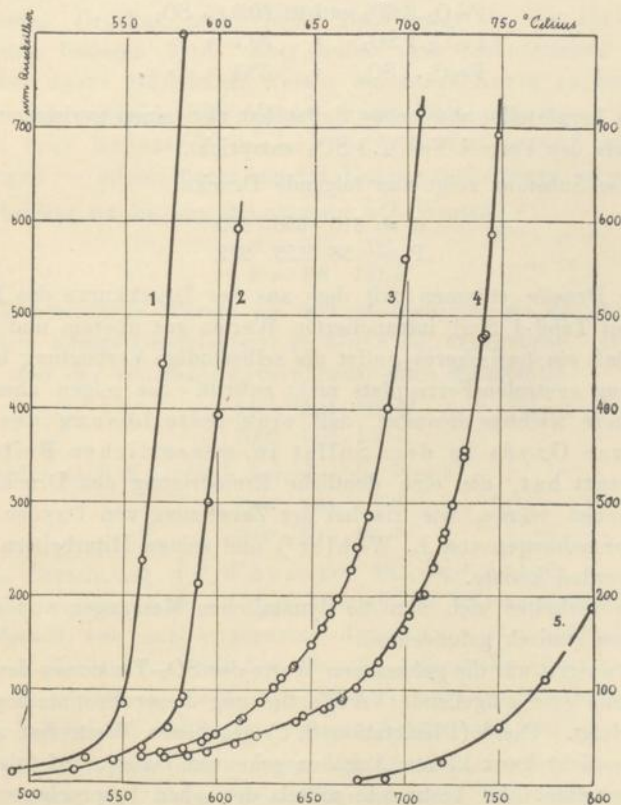
Die Werte, die für die Gesamttensionen des Ferrisulfats gefunden wurden sind folgende:

Versuch:	I		II		III		VI		V		VI		VII		VIII	
	θ^0	P _{mm}	θ	P	θ	P	θ	P	θ	P	θ	P	θ	P	θ	P
550	—	—	—	—	—	—	553	23	—	—	—	—	—	—	—	—
560	—	—	—	—	560	29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
570	—	—	—	—	570	33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
580	—	—	—	—	—	—	582	36	—	—	—	—	—	—	—	—
590	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	592	45	—	—	596	50
600	—	—	599	53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
610	—	—	612	68	—	—	614	70	—	—	—	—	—	—	—	—
620	—	—	623	87	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
630	—	—	630	103	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	634	113
640	640	124	641	125	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
650	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	656	167	650	149	—	—
660	—	—	—	—	—	—	664	197	—	—	—	—	660	182	—	—
670	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	671	228	—	—	674	252
680	—	—	—	—	—	—	—	—	680	286	—	—	—	—	—	—
690	—	—	—	—	—	—	—	—	690	401	—	—	—	—	—	—
700	—	—	—	—	—	—	—	—	699	560	—	—	—	—	—	—
710	—	—	—	—	—	—	—	—	707	715	—	—	—	—	—	—

Die Resultate, welche zu verschiedenen Zeiten mit jeweils anderer Substanz erhalten wurden, zeigen trotzdem gute Übereinstimmung wie das Diagramm 4 mit allen beobachteten Werten erkennen läßt. Die 3 Werte des Versuches VIII wurden von beiden Seiten erhalten, sie liegen direkt in der Druckkurve.

Diagramm 4.

Gesamtensionen von

1: $\text{TiO}_2 \cdot \text{ISO}_3$ 3: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ 2: $2\text{TiO}_2 \cdot \text{ISO}_3$ 4: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ 5: $\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3$ 

Ein großer Vorzug der Methode ist die geringe Substanzmenge, deren man zur Ausführung des Versuchs bedarf, da nur der in die Luftvorlage entweichende Gasüberschuß verloren geht, 0,1 g Substanz genügen zur Bestimmung von 3 bis 4 Druckpunkten reichlich.

Zur Entscheidung der Frage, wozu sich Ferrisulfat zersetzt, ob direkt zu Oxyd, oder zunächst zu einem basischen Sulfat, dessen Tension eine abweichende sein wird, wurde die Tension eines recht basischen Sulfats bestimmt und mit derjenigen des normalen verglichen. Zu seiner Darstellung wurde das analysierte Ferrisulfat im Platintiegel eine Zeit lang geglüht, bis ein Teil des SO_3 fortgegangen war; darauf wurde die Substanz in einer Achatschale gut durchgemischt und analysiert.

Angew. Substanz:	0,1524 g
SO_3 :	0,0454 »
% SO_3 :	29,87.
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$ enthält	60,0 % SO_3
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SO}_3$ »	50,1 » »
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{SO}_3$ »	33,4 » »

Das hergestellte »basische« Sulfat hat also einen geringeren SO_3 -Gehalt als der Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{SO}_3$ entspricht.

Diese Substanz zeigt nun folgende Drucke:

ϑ	= 610	650	670
P	= 58	153	219.

Die Drucke stimmen mit den aus der Druckkurve des $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$ auf Tafel 4 S 51 intrapolierten Werten gut überein und zeigen damit, daß ein basischeres Sulfat als selbständige Verbindung bei der Zersetzung neutralen Ferrisulfats nicht auftritt. Sie zeigen aber auch das weitere wichtige Resultat, daß eine feste Lösung des entstandenen Oxyds in dem Sulfat in wesentlichen Beiträgen nicht statt hat, die eine deutliche Erniedrigung des Druckes zur Folge haben würde, wie sie bei der Zersetzung von Oxyden durch die Untersuchungen von L. Wöhler¹⁾ und seinen Mitarbeitern beobachtet werden konnte.

Wie verhalten sich nun die dynamischen Messungen von d'Ans zu meinen statisch gefundenen?

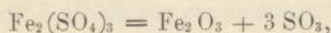
d'Ans gibt nur die gefundenen Werte der SO_3 -Tensionen des Ferrisulfats an, eine eingehende Veröffentlichung dieser Bestimmungen ist nicht erfolgt. Diese (Dissertation S. 6) gegebenen Werte hat er, soweit die nicht ganz klaren Angaben erkennen lassen, auf folgendem Wege erhalten. Er bestimmte mittels der oben besprochenen Strömungsmethode den SO_2 -Gehalt im Stickstoff beim Überleiten über Ferrisulfat bei 548° und 700° und berechnete mit Hilfe der Isotherme

¹⁾ Ztschr. für Elektrochem. **11**, 836 [1905]; ebenda **12**, 781 [1906].

auf Grund der Knietsch'schen Gleichgewichtsmessungen die zugehörigen SO_3 -Partialdrucke. Mit diesen fand er unter Benutzung der integrierten Clausius-vant' Hoff'schen Formel für molekulare Verdampfungswärme:

$$\log p = \frac{q}{4,6 T} + B$$

die Reaktionswärme für



mit deren Hilfe berechnete er dann wieder die SO_3 -Tensionen für die dazwischenliegenden Temperaturen. Die großen Mängel dieser thermodynamischen Rechnung sind offenbar, so daß man von vornherein so gefundenen Drucken nicht mehr Bedeutung als die annähernder Schätzung beilegen wird. Aber außer dem rechnerischen Mangel, aus zwei direkt gefundenen Werten die ganze Kurve zu berechnen, haften auch experimentelle Mängel dieser Rechnung an — die Konstanten nach Knietsch¹⁾ sind — nach Bodensteins²⁾ trefflichen Messungen — infolge ungenügender Temperaturkonstanz ungenau. —

Übrigens ist die aus d'Ans zwei SO_2 -Werten

$$\theta = 548 \quad 700$$

$$P = 1,8 \quad 147,4$$

von mir berechnete Wärme um 800 cal. niedriger als die von d'Ans (vielleicht infolge Druckfehlers) zu 47079 cal. angegebene. Beim Einsetzen aber der von Bodenstein bestimmten Konstanten:

$$548^\circ \quad 2,11 \cdot 10^{-3}$$

$$700^\circ \quad 1,51 \cdot 10^{-1}$$

anstatt der nach Knietsch berechneten Werte

$$548^\circ \quad 1,01 \cdot 10^{-4}$$

$$700^\circ \quad 4,15 \cdot 10^{-2}$$

zwecks Berechnung der d'Ans'schen SO_3 -Partialdrucke aus seinen Versuchen ergab sich für die daraus berechnete Wärme sogar 49500 cal. Die hieraus von mir errechneten d'Ans'schen Gesamtdrucke (Diagramm 5, II) stimmen mit den von mir gefundenen (Diagramm 5, I) etwas besser überein, als die nach d'Ans Angaben berechneten (Diagramm 5, III), und stellen eine bessere Annäherung dar³⁾.

Die Differenzen aber mögen wohl noch darin ihren besonderen Grund haben, daß d'Ans einen Heräusschen Röhrenofen von nur

¹⁾ Ber. d. D. Chem. Gesellsch. **34**, 4069 [1901].

²⁾ Ztschr. für Elektrochem. **11**, 384 [1905].

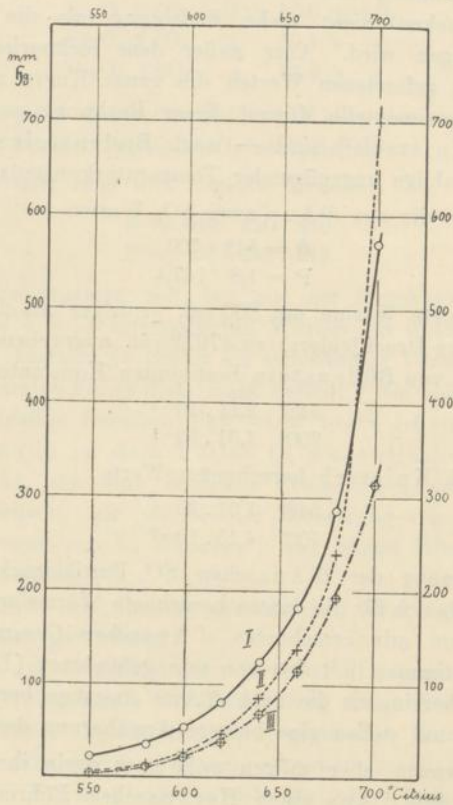
³⁾ Die Angabe des rechnerischen Zahlenmaterials erscheint mir überflüssig.

20 cm Länge benutzte, dessen Temperaturkonstanz nach meinen Erfahrungen mit diesen Ofen unmöglich über die angenommene Strecke von 10 cm absolut sein kann. Hatte doch ein von mir benutzter 60 cm langer Ofen nur auf 8 cm eine Konstanz von $\pm 1^\circ$, während

Diagramm 5.

Gesamtensionen von $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$

- Kurve I: ——— Tensionen gemessen von Pl.
 Kurve II: - - - - - Tensionen nach d'Ans ber. mit Kp. Bodenstein.
 Kurve III: - · - · - Tensionen nach d'Ans ber. mit Kp. Knietsch.



sie bei anderen Öfen noch weniger gut war. Darin liegt auch ein Vorteil meiner Methode die nur Temperaturkonstanz über 2–3 cm erfordert, innerhalb deren sich die kleine Substanzmenge befindet.