

# **Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

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

**Plüddemann, Werner**

**1907**

2. Beschreibung der Apparatur und des Versuches

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

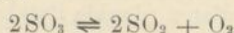
Ich versuchte deswegen die Sulfattensionen statisch-manometrisch zu bestimmen, ähnlich, wie u. a. L. Wöhler<sup>1)</sup> die Drucke von Oxyden der Edelmetalle bestimmt hat, wonach das Oxyd im Vakuum erhitzt, das Reaktionsrohr an ein Manometer angeschlossen, und der Druck für bestimmte Temperaturen jeweils abgelesen wird, in dem Gleichgewicht von beiden Seiten aufgesucht wurde.

Um auch Sulfatdrucke auf diese Weise bestimmen zu können, sind folgende Voraussetzungen erforderlich.

1. Das Trioxyd in den Zersetzungsgasen darf sich nicht kondensieren, weil sich das Gleichgewicht sonst fortgesetzt verschieben würde.

2. Die Gase dürfen auch nicht in das Manometer gelangen, weil sie sonst dessen Quecksilber verschmieren würden.

3. Das Gleichgewicht



muß sich bei den betreffenden Versuchstemperaturen in möglichs kurzer Zeit einstellen.

4. Es muß eine genügende Substanzmenge anwendbar sein, um eine ganze Reihe von Druckbestimmungen zur Konstruktion der Druckkurve nach einander ausführen zu können.

5. Es dürfen weder Schlauchverbindungen noch gefettete Hähne in dem Teil des Apparates vorkommen, in welchem sich Trioxyd befinden kann.

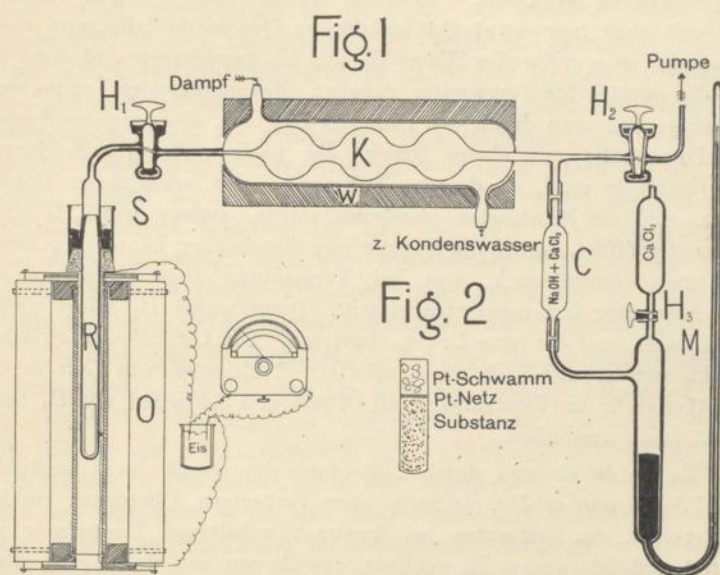
Vollkommen werden diese Forderungen durch eine Versuchsanordnung erfüllt, deren Prinzip eine Kombination des V. Meyerschen Luftverdrängungsverfahrens mit der Wöhlerschen Zersetzungsapparatur ist. Das Reaktionsrohr mit dem Sulfat wurde nämlich durch einen Luftpuffer vermittels Hahn mit dem Manometer verbunden.

## 2. Beschreibung der Apparatur und des Versuches.

O ist ein senkrecht gestellter Heräusscher Röhrenofen, dessen Temperatur mittels des Le Chatelierschen Pyrometers in bekannter Weise festgestellt wurde. In denselben ragte das unten geschlossene Ende des Reaktionsrohres R aus Berliner Porzellan hinein, so weit, daß sein unteres Ende an der Stelle der Temperaturkonstanz des Ofens lag. An dieser Stelle befand sich im Inneren ein kleines Pla-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 836 (1905). Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 781 (1906).

tinröhrchen, welches das Sulfat enthielt und darüber ein Stückchen Platindrahtnetz und Platinschwamm, wie aus Fig. 2 hervorgeht. Diese dienten dazu, das Gleichgewicht möglichst rasch einzustellen und behielten sich ausgezeichnet.



Das Reaktionsrohr R war an dem oberen Ende mit einem Schliff S versehen, welcher an einen quecksilbergedichteten Hahn H<sub>1</sub> angeschmolzen war. Schliff und Hahn wurden mit zerflossenem Phosphorpentoxyd geschmiert, und außerdem wurde der Glas-Porzellanschliff noch mit Quecksilber abgedichtet. Fett muß natürlich des SO<sub>3</sub> wegen vermieden werden. Es zeigte sich, daß die in der Abbildung angegebene Form des Schliffes, nämlich Glas innen, Porzellan außen zu schleifen, zweckmäßiger ist und den Apparat stabiler macht, als die umgekehrte Anordnung. An den Hahn H<sub>1</sub> war ein Kugelkühler K angeschmolzen, der als Luftpuffer diente und mit einem Wärmeschutz W umgeben war, und welcher mit Wasserdampf geheizt werden konnte, um das eintretende SO<sub>3</sub> gasförmig zu erhalten. Der Kühler endete in ein 3-Wegestück, dessen eines Ende mit einem quecksilbergedichteten Hahn H<sub>2</sub> versehen war und zur Pumpe führte, dessen anderes Ende durch ein Natron-Chlorcalciumrohr C mit dem Manometer M verbunden war, an dem sich ein gewöhnlicher Hahn H<sub>3</sub> befand.

Die Druckbestimmung wurde nun folgendermaßen ausgeführt. Die Substanz wurde in dem Platinröhrchen in das Porzellanrohr gegeben, dies darauf in den Schliff gut eingedreht, der Kühler mit dem Manometer und der Pumpe verbunden und bei geöffnetem  $H_1$  und  $H_2$ , geschlossenen  $H_3$  evakuiert. War ein Druck von 0—1 mm erreicht, was mit einer Sprengel-Ostwaldschen Quecksilberfallpumpe rasch geschieht, so wurden die Hähne  $H_1$  und  $H_2$  geschlossen und der Ofen auf die gewünschte Temperatur geheizt. Bei genügender Temperaturkonstanz ließ man durch den Hahn  $H_3$  Luft ein, die dann das System bis  $H_1$  erfüllte mit einem Druck, der nach vorheriger Schätzung niedriger sein muß, als der des Sulfates bei der betreffenden Temperatur, und am Manometer abgelesen wurde, sodann ward  $H_1$  einen Moment geöffnet, wobei die Drucke sich ausgleichen können zu einem höheren Gesamtdruck, was bei Vermeidung enger Kapillaren in der Apparatur fast momentan eintritt. Dann wurde  $H_1$  sofort wieder geschlossen und der neue Druck abgelesen. Um Gasdiffusion zwischen Reaktionsrohr und Luftpuffer, also ein Eindringen von Luft in das Reaktionsrohr zu vermeiden, muß Öffnen und Schließen von  $H_1$  möglichst rasch geschehen.

Es wurde alsdann durch Luftzufuhr der Druck im Kugelkühler um 10—15 mm erhöht, je nach dem vorherigen Überdruck im Reaktionsrohr, ca. 5 Minuten bei konstant gehaltener Temperatur gewartet und von neuem  $H_1$  geöffnet, geschlossen und der Druck abgelesen. So lange wurde diese Operation wiederholt, bis auf ein Öffnen des Hahnes  $H_1$  kein Druckunterschied zwischen Rohr und Puffer wahrgenommen werden konnte. Der abgelesene Druck wurde als Gleichgewichtsdruck angesehen und nun für eine höhere Temperatur von neuem der Druck gesucht. Wesentlich erleichtert wurde dies zu Beginn des Versuches zuweilen langwierige Probieren, nachdem einige Punkte bestimmt waren dadurch, daß diese graphisch aufgetragen und der neu zu bestimmende Druck aus der Kurve nahe geschätzt werden konnte. Gleichgewicht ließ sich dann nach nur wenigen Malen Druckausgleich erreichen. Zur Kontrolle wurde jedoch jeweils 15 Minuten Druckkonstanz abgewartet, während welcher Zeit ab und zu auf Druckänderung durch Öffnen des Verbindungshahnes geprüft wurde.

Um eine ganze Reihe von Drucken nach einander mit derselben Substanzmenge bestimmen zu können, ohne Gefahr zu laufen, durch Eindringen von Luft in das Reaktionsrohr die Reihe fehlerhaft zu machen, war der Hahn  $H_2$  angebracht, welcher gestattet, während der Bestimmungen beliebig oft die ganze Apparatur evakuieren zu können, ohne das Quecksilber im Manometer zu verunreinigen, und ohne jedes-

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  $\pm 8$  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  $\pm 3$  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  $300^\circ$  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 %