

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

I. Beitrag zur Aufklärung des Schwefelsäurekontaktprozesses

Plüddemann, Werner

1907

1. Einleitung

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

Einleitung.

Die Kenntnis der Tension von Sulfaten war zur Erkennung ihres Beständigkeitsbereichs für die Deutung des SO_3 -Kontaktprozesses notwendig.

In der Literatur finden sich meist nur qualitative Angaben über die Zersetzbarkeit von Sulfaten (dunkle Rotglut u. ä.), die der Temperaturangabe entbehren. Quantitative Messungen sind bisher nur von d'Ans¹⁾ ausgeführt worden. Und zwar bestimmte er die Tension des wasserfreien Ferrisulfates sowie des Ferrosulfates.

Für vorliegenden Zweck hätte man die Tension der Sulfate mit hinreichender Genauigkeit so finden können, daß man das fragliche Kontaktgemisch langsam über das auf wechselnde Temperatur erhitzte Metalloxyd leitet und untersucht, ob sich Sulfat dabei gebildet hat oder nicht. Entsteht kein Sulfat, so ist der Zersetzungsdruck desselben größer, als der im Gasgemisch vorhandene und bekannte SO_3 -Partialdruck. Diese Methode ist jedoch sehr umständlich und ungenau, da Versuch und Probeentnahme unter gleichen Bedingungen des Druckes und der Temperatur erfolgen müssen.

Die Methode, deren d'Ans sich bediente, ist die dynamische Gleichgewichtsmessung. Stickstoff wird über eine genügend große Menge eines auf bestimmte Temperatur erhitzten Sulfates so langsam hinübergeleitet, daß sich Gleichgewicht einstellen kann. Aus der Analyse des Endgases wird dann der SO_3 -Partialdruck bestimmt. Da die analytische Bestimmung des Trioxyds im Gasgemisch nach d'Ans versagt, wurden die SO_3 -Partialdrucke aus dem analytisch gefundenen SO_2 -Gehalt des Endgases mit Hilfe der Reaktionsisotherme unter Zugrundelegung der Knietsch'schen Gleichgewichtskonstanten berechnet. Diese dynamische Methode ist infolge der notwendigen vielen Analysen umständlich und recht langwierig, also wenig geeignet, die benötigte Kenntnis der Tension von Sulfaten einer großen Zahl von Katalysatoren rasch zu vermitteln. Allgemein bietet das Arbeiten mit strömenden Gasen mehr Schwierigkeiten, als eine statische Methode.

¹⁾ Diss. Darmstadt 1905.

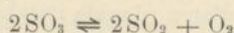
Ich versuchte deswegen die Sulfattensionen statisch-manometrisch zu bestimmen, ähnlich, wie u. a. L. Wöhler¹⁾ die Drucke von Oxyden der Edelmetalle bestimmt hat, wonach das Oxyd im Vakuum erhitzt, das Reaktionsrohr an ein Manometer angeschlossen, und der Druck für bestimmte Temperaturen jeweils abgelesen 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-

¹⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 836 (1905). Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 781 (1906).