

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

I. Beitrag zur Aufklärung des Schwefelsäurekontaktprozesses

Plüddemann, Werner

1907

II. Bestimmung der Zerteilung mit dem Sulfurimeter

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

feststellten, wesentlich den Temperaturkoeffizient der Gasdiffusion durch die adsorbierte SO_2 -Schicht darstellt. Dadurch läßt sich die gleiche Gestalt meiner Kontaktkurven für alle Katalysatoren genügend erklären.

Unerklärt bleibt nur der quantitative Unterschied der Katalysatorwirkung bei gleicher Vorbehandlung. Eine chemische Wirkung, zu Anfang unterstützt durch große Oberfläche, bei Aluminiumoxyd, Thoroxyd und einigen anderen der von mir benutzten Katalysatoren, leuchtet wenig ein. Dagegen war es bei dem beobachteten großen Oberflächeneinfluß nabeliegend, den Unterschied in der Wirkung der verschiedenen Katalysatoren in dem Unterschied der nach ihrem Sintern noch wirksamen, konstanten Oberfläche zu sehen, deren Bestimmung deshalb versucht werden sollte, zur Prüfung der Abhängigkeit dieser beiden Größen.

II. Bestimmung der Zerteilung mit dem Sulfurimeter.

Aus den Versuchen am Ceroxyd und Thoroxyd hatte sich allerdings ergeben, daß der Einfluß der Vorerhitzung vor den Versuchen auf die katalytische Wirkung mit dem Katalysator wechselt. Es ist daher die relative Oberfläche verschiedener Katalysatoren nicht einfach bestimmbar durch ihre katalytische Wirkung nach bestimmter Vorerhitzung. Beim Suchen nach einem anderen relativen Maß für die Oberfläche wurde daher in Analogie mit der Kopp'schen Methode zur manometrischen Bestimmung des Porenvolumens die Bestimmung des Zerteilungsvolumens durch das Sulfurimeter erwogen.

Zur Bestimmung der Feinheit von Weinbergschwefel bedient man sich eines von Chancel¹⁾ angegebenen Apparates, dessen Genauigkeit nach Portele²⁾ und Fresenius³⁾ eine zufriedenstellende ist. Er beruht auf Messung der Äthermenge, welche die Poren der feinverteilten Substanz zu erfüllen vermag. Natürlich könnte man dazu auch manometrisch das die Poren füllende Gasvolumen bestimmen.

Man schüttelt eine bestimmte Gewichtsmenge der zu bestimmenden Substanz in einem verschlossenen, kleinen Meßzylinder mit wasserfreiem Äther und liest die Skalen-Grade ab, bis zu denen sich die Substanz absetzt. Das von Chancel angegebene »Sulfurimeter« gibt bei der Einwage von 5 g Schwefel an der Skalenteilung direkt »Grade-Chancel« an. Es sind 100 Teilstriche, bis zu welchen der Zylinder 25 ccm faßt. 1 Grad entspricht mithin $\frac{1}{4}$ ccm. Um nicht an die

¹⁾ Weinlaube, 24, 373.

²⁾ Ztschr. f. anal. Chem. 32, 116 (93).

³⁾ Ebenda 42, 21 (1908).

Einwaage gebunden zu sein, wählte ich als Einheit der Messungen nicht Grade Chancel, sondern das von 1 g Substanz eingenommene Volumen, welches sich als der dritte Teil der mit 3 g Substanz ausgeführten Bestimmungen ergab. Die resultierenden Zahlen sind dann die spezifischen Zerteilungsvolumina der Substanzen bestimmter Vorbehandlung. Da Substanzen von verschiedenen spezifischen Gewichten verglichen werden sollten, so wurden die jeweils erhaltenen Zerteilungsgrade mit dem spezifischen Gewicht der Substanzen multipliziert. Man erhält auf diese Weise einen Ausdruck für das »Zerteilungsverhältnis«, d. h. das Verhältnis der Zerteilung der Substanz zum spezifischen Volumen, also das Vielfache, um welches das Eigenvolumen durch die Poren gewachsen ist. Um ferner auch Substanzen von größerer Dichte, wie Gold, Iridium, Platin bestimmen zu können, benutzte ich einen kleinen Zylinder, der nur 6 ccm beim Teilstrich 100 enthielt, also von dem $1^0 = \frac{6}{100}$ ccm entsprach.

1. Die untersuchten Substanzen waren folgende:

Nr.		Spez. Zerteilungs-Volumen	Spez. Gewicht	Zerteilungsverhältnis
1	Cr ₂ O ₃ durch Zersetzung von (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ erhalten, nicht geglüht	5,33	5,1	27,2
2	Cr ₂ O ₃ käuflich wasserfrei	1,67	5,1	8,5
3	Cr ₂ O ₃ wie 1 hergestellt, 1 Std. auf 1175° erhitzt	2,83	5,1	14,4
4	Fe ₂ O ₃ rot, nicht erhitzt	1,71	5,1	8,7
5	Iridium gefällt und getrocknet	0,71	22,42	15,8
6	Gold » » »	0,795	19,32	15,4
7	Platinschwamm zerrieben	0,45	21,5	9,65
8	Platinmohr getrocknet	1,02	21,5	22,0

2. Es wurde zunächst die katalytische Wirksamkeit von je einem Gramm zweier Substanzen gleichen spez. Gewichts verglichen, mit gleichem Zerteilungsverhältnis, jedoch verschiedener chemischer Zusammensetzung. Für den Versuch wurden folgende Versuchsbedingungen eingehalten $\Theta = 640^0$; Gleichgewicht bei dieser Temperatur für das angewandte Gasgemisch 60,5 % umgewandelten SO₂; Gasstromgeschwindigkeit 120 ccm pro Minute.

Substanz	Zerteilungsverhältnis	Ausbeute in % des erreichbaren Gleichgewichts
2. Cr ₂ O ₃	8,5	42,2
4. Fe ₂ O ₃	8,7	61,0

Die Ausbeutezahlen sind wie stets Mittelwerte von mehreren gut übereinstimmenden Versuchen. Ihr Wert differiert trotz fast gleicher Zerteilung recht erheblich.

3. Derselbe Versuch wurde alsdann mit je 1 g der sehr ähnlichen Edelmetalle Pt, Ir, Au annähernd gleicher Dichte ausgeführt und zwar in der Weise, daß Ir und Au als in gleicher Weise gefällter, getrockneter und verriebener Mohr verglichen wurden mit Pt in Gestalt von Schwamm, dessen Zerteilung sich daher wesentlich von der gleichen Zerteilung der beiden anderen unterschied.

Substanz	Zerteilungsverhältnis	% des Gleichgewichts
7. Pt	9,65	82,7
5. Ir	15,8	31,1
6. Au	15,4	15,25

Trotz des erheblich geringeren Zerteilungsverhältnisses des Platins waren die Ausbeuten viel besser wie bei Iridium und Gold. Nun wurde allerdings bei diesen Metallen eine Verschlechterung der Ausbeuten nach den ersten Versuchen der Reihe beobachtet, wahrscheinlich hervorgerufen durch Sintern der feinsten Teile; denn alle Katalysatoren wurden erst kurz vor den Versuchen in den auf 640° geheizten Ofen gebracht, hatten also keine Gelegenheit vorher zu sintern. Doch auch die ersten Ausbeuten jeder Reihe beim Iridium 50,8, beim Gold 32,9 % Ausbeute erreichen bei weitem nicht die des Platins von 82,7 %.

4. Um zu sehen, in welcher Abhängigkeit die katalytische Wirksamkeit allein von der Zerteilung ist, ohne wechselnden Einfluß eventuell spezifischer Eigenschaften des Katalysators, wurden von ein und derselben Substanz je 1 g verschieden zerteilten Chromoxyds in ihren Ausbeuten verglichen.

Substanz	Zerteilungsverhältnis	% des Gleichgewichts
1. Cr ₂ O ₃ (s. S. 24)	27,2	85,5
2. » »	8,5	42,2
3. » »	14,4	16,0

Wie sich zeigt, stehen die Ausbeuten keineswegs im Verhältnis der Zerteilung, vielmehr gibt das hocherhitzte Oxyd (3) trotz feinerer Verteilung eine wesentlich schlechtere Ausbeute als das käufliche (2). Nach dem ersten Versuch der Versuchsreihe mit dem feinsten Cr₂O₃, der den sehr großen Wert von 97 % des Gleichgewichtes ergab, trat ein Abfall in der Ausbeute ein, so daß die Vermutung entstand, das Zerteilungsvolumen habe sich durch Sinterung wesentlich geändert. Um dies festzustellen, wurde nach den Versuchen das Volumen von neuem bestimmt und sogar ein höherer Wert, 32,5, gefunden anstatt 27,2. Der Unterschied im Vergleich zum ursprünglichen hat aber nur

darin seinen Grund, daß zu dieser letzteren Bestimmung, wie sonst allgemein 3 g Substanz angewendet wurden, während für jenen ersten Versuch nur das eine Gramm des für die Kontaktversuche benutzten Cr_2O_3 zur Verfügung stand, dieser dritte Teil aber einen relativ größeren Wert im Sulfurimeter gibt, als bei der Bestimmung von 3 g. Eine Vergleichkontrolle mit 1 g der ursprünglichen Substanz gab in guter Übereinstimmung mit dem nach den Versuchen gefundenen Wert als Zerteilungsverhältnis 33,0. Eine Änderung in der Zerteilung während des Versuches war im Sulfurimeter also nicht wahrzunehmen.

5. Derselbe Vergleich wurde mit Platinmohr und Schwamm in der Weise ausgeführt, daß die Zerteilung durch reziproke Gewichtsmengen kompensiert wurde. Platinmohr hatte ein Zerteilungsverhältnis von 22,0, Schwamm ein solches von 9,65. Sind also die katalytischen Wirkungen proportional der Verteilung, so muß 0,43 g Mohr dieselbe Wirkung ausüben, wie 1 g Schwamm. Die von 0,43 g Mohr nach anfänglich höheren Werten konstanten Ausbeuten waren:

Substanz	Zerteilungsverhältnis	g	% des Gleichgewichts
Pt-Mohr (8, S. 24)	22,0	0,43	81,2
Pt-Schwamm (7, » »)	9,65	1,0	82,7

Nun wurde nach den Versuchen das Zerteilungsvolumen von neuem bestimmt und nur noch 14,2 gefunden, die Substanz war also von 22,0 auf 14,2 gesintert. Man mußte also der Proportion nach nicht 22,0 sondern den Sinterungsendwert 14,2 in Rechnung setzen. Es berechnet sich dann die anzuwendende Menge zu 0,65 g Platinmohr von 22,0 anfänglicher Zerteilung. Darauf erhielt ich folgenden konstanten Durchschnittswert:

Substanz	Endzerteilung	g	% des Gleichgewichts
Pt-Mohr (8, S. 24)	14,2	0,65	87,5

Eine Kontrollbestimmung der Zerteilung nach diesen Versuchen ergab wieder 14,2 als Zerteilungsverhältnis. Das Zerteilungsvolumen ist mithin auch nicht vollkommen proportional der katalytischen Wirkung zu setzen, da eine gleicher Zerteilung entsprechende Menge Schwamm 5 % weniger Ausbeute ergeben hatte. Immerhin ist die Übereinstimmung so nahe, daß auch mit anderen und mit chemisch verschiedenen Substanzen in zerteilungsäquivalenten Mengen der Vergleich anzustellen war.

6. Es wurden daher zerteilungsäquivalente Gewichtsmengen von Chromoxyd (1), Chromoxyd (2) und Eisenoxyd (4) auf ihre katalytische Wirksamkeit geprüft unter den bei Versuch 2 beschriebenen

Bedingungen. Die angewandten Mengen waren bei gleichem spezifischen Gewicht umgekehrt proportional ihrer Zerteilung.

Substanz	Zerteilungsverhältnis	g	% des Gleichgewichts
Cr ₂ O ₃ (1, S. 24)	27,2	0,35	77,5
» (2, » »)	8,5	1,0	42,2
Fe ₂ O ₃ (4, » »)	8,7	1,0	61,0

Es sei hier noch auf folgende Beobachtung verwiesen. Während die angewendeten Mengen des gleichen feinsten Chromoxyds (1) und damit die Oberflächen in Versuch 4 und 6 sich verhalten wie 3:1, sinkt die Ausbeute bei sonst gleichen Bedingungen nur unerheblich, nämlich von 85,5 % in Versuch 4 auf 77,5 % in Versuch 6. Es hat dies natürlich darin seinen Grund, daß das Reaktionsgas mit der Umsetzung seine Konzentration an SO₂ ändert, der proportional die Umsatzgeschwindigkeit verläuft. Es kann daher auch nicht die Ausbeute geradlinig proportional der Oberfläche des Katalysators wachsen, und zum Vergleich sind deshalb vielmehr solche Mengen heranzuziehen, welche gleiche Oberflächen darstellen sollen, wenigstens nach der gemachten Voraussetzung.

Die hier hervortretenden Unterschiede in den Ausbeuten zerteilungsäquivalenter Mengen sowohl ein und derselben, wie chemisch verschiedener Substanz zeigen, daß keine Abhängigkeit der katalytischen Wirksamkeit von der hier im Sulfurimeter gemessenen Zerteilung besteht. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Vergleich gleicher Mengen von derselben Zerteilung verschiedener Substanzen und gleicher Mengen verschiedener Verteilung derselben Substanz.

Die katalytische Wirkung scheint vielmehr noch von einer anderen Oberflächenordnung abhängig zu sein, die der Bestimmung im Sulfurimeter entgeht, und es kann diejenige Oberflächengröße, welche sehr wesentlich die Unterschiede der katalytischen Wirksamkeit bedingt, wie die hochgeglühten Chromoxyds größerer Zerteilung, aber geringerer Wirkung und ungeglühten Oxyds geringerer Zerteilung und besserer Wirkung, auf diesem Wege deshalb nicht ermittelt werden. Eine Deutung der Unterschiede in den Oberflächenwirkungen liegt in der Vorstellung von großen und kleinen, aber gleich polierten Körnern, deren Größenunterschied im Sulfurimeter wesentlich zur Geltung kommt, während der von gleich großen aber verschieden polierten Körnern dabei nicht gemessen wird und doch katalytisch außerordentlich ins Gewicht fällt. Mit anderen Worten, die Porenmethode ist zur Messung der Oberflächengröße nicht fein, nicht empfindlich genug.