

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

I. Beitrag zur Aufklärung des Schwefelsäurekontaktprozesses

Plüddemann, Werner

1907

I. Kontaktversuche

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

Experimenteller Teil.

I. Kontaktversuche.

1. Versuchsanordnung.

Die Anordnung der Apparatur, die zur Ausführung der Kontaktversuche diente, war dieselbe, welche sich bei früheren Versuchen gut bewährt hatte und die in der Arbeit von L. Wöhler, Foss und Plüddemann¹⁾ eingehend beschrieben ist. Berücksichtigt wurden dazu die von P. Wöhler²⁾ angegebenen und eingehend beschriebenen Vervollkommnungen, die es gestatteten, die Geschwindigkeit des Gasstromes sehr genau zu regulieren, so daß die Versuchsdauer auf 1—2 Sekunden konstant gehalten werden konnte. Für Versuche bei Temperaturen oberhalb 750° wurde auch von mir statt eines Reaktionsrohres aus Glas ein solches aus Berliner Porzellan verwendet. Des weiteren bewährte sich der bei P. Wöhler beschriebene Gasometer zur Herstellung eines für eine Reihe von Versuchen ausreichenden Gasgemisches auch hier vortrefflich. Die Arbeitsweise nach der dynamischen (Strömungs-) Methode ist durch die früher benutzte Apparatur gegeben und bedarf keiner ausführlichen Erläuterung mehr. Eine bestimmte Menge analysierten Röstgases wird bei konstantem Druck in bestimmter Zeit über den auf konstante Temperatur erhitzten Katalysator geleitet.

Das Dioxyd des Endgases wird in Jod aufgefangen und aus dem Verhältnis des in Reaktion getretenen SO₂ zu dem Gesamt-SO₂ die Ausbeute berechnet. Zur Herstellung des Röstgasgemisches dienten SO₂, das aus Bisulfit und Schwefelsäure gewonnen war, Luft und käuflicher Stickstoff; sämtliche Gase waren über Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet.

Zur Analyse des Röstgases wurde für alle Bestimmungen die gleiche Menge desselben langsam durch ¹⁰/₁₀-Jodlösung geleitet und die verbrauchte Jodmenge titrimetrisch durch ¹⁰/₁₀-Thiosulfat bestimmt. Die

¹⁾ Ber. d. D. Chem. Ges. **39**, 3538 (1906).

²⁾ Diss. Karlsruhe (1907).

für einen Versuch angewandte SO_2 -Gewichtsmenge berechnet sich dann nach der Formel:

$$g \text{ SO}_2 = (\text{ccm } \frac{1}{10}\text{-Jod} - \text{ccm } \frac{1}{10}\text{-Thiosulfat}) \cdot 0,032 \cdot p,$$

worin p das ein für allemal festgestellte Volumenverhältnis des Versuchsgasometers zur Analysierpipette bedeutet.

Die Vol.-pCt. SO_2 im Gasgemisch ergeben sich dann zu:

$$\text{Vol.-pCt. SO}_2 = \frac{g \text{ SO}_2 \cdot 100 \cdot 1000}{2,8689 \cdot V};$$

darin bedeutet V das genau gemessene Volumen des Versuchsgasometers unter Normalbedingungen, aus dem für andere Drucke und Temperaturen das Volumen zu berechnen ist; 2,8689 ist das Gewicht eines Liters SO_2 in g. Für die hinter einander ausgeführten Versuche konnten die Druck- und Temperaturschwankungen an einem Vor- oder Nachmittage unberücksichtigt bleiben, wie P. Wöhler in einer Durchrechnung der Fehlerquellen des Versuchs gezeigt hat.

Das Versuchsergebnis endlich berechnet sich einfach nach dem Ansatz

$$\frac{\% \text{ SO}_2, \text{ in SO}_3 \text{ umgewandelt} = g \text{ SO}_2 - (\text{ccm } \frac{1}{10}\text{-J} - \text{ccm } \frac{1}{10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot 0,032}{g \text{ SO}_2} \cdot 100.$$

Die Analyse des Sauerstoffs wurde nicht bei allen Gemischen ausgeführt, da der Einfluß der Sauerstoffmenge auf die Geschwindigkeit nur sehr gering ist, und eine gute Eichung des Reservoirgasometers das Abmessen der Gase hinreichend genau gestattete.

Zeitweilige Kontrollanalysen des Gasgemisches wurden durch Absorption von SO_2 durch Kali und Bestimmung des Sauerstoffs durch alkalische Pyrogalllösung ausgeführt.

2. Vorversuche mit Aluminiumoxyd und Ceroxyd.

Die Resultate der folgenden Kontaktversuche werden, wie schon früher, als Prozente der im Gleichgewicht erreichbaren Ausbeute dargestellt werden. Ein Bild der Aktionsfähigkeit eines Katalysators wird dann durch das Diagramm dieser Ausbeuten in Abhängigkeit von der Temperatur veranschaulicht, natürlich unter der Voraussetzung äquivalenter Katalysatormengen — ich wandte jeweils $\frac{1}{100}$ Mol an — und gleichbleibender Gasstromgeschwindigkeit. Die Zusammensetzung des Gasgemisches war stöchiometrisch gewählt und wurde der Einfachheit halber aus Luft und SO_2 hergestellt.

Nun zeigten Anfangsversuche mit Aluminiumoxyd bei derselben Temperatur und Stromgeschwindigkeit, also unter gleichen Bedingungen ganz regelmäßig wechselnde Resultate, je nachdem der Katalysator

vor dem Versuch bei niederer oder höherer Temperatur schon katalytisch tätig gewesen war, während ohne Temperaturwechsel hinter einander ausgeführte Versuche annähernd gleiche Werte ergaben. Versuche mit Ceroxyd zeigten ähnliche Unregelmäßigkeit in den Ausbeuten. Während jedoch diese beim Aluminiumoxyd mit der Häufigkeit des Temperaturwechsels sanken, stiegen die Ceroxyd-Ausbeuten erheblich. Das Bild der katalytischen Wirksamkeit dieser Kontakt-

Diagramm 1.

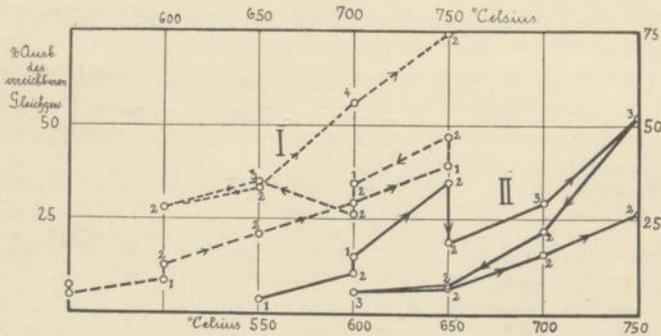
Kontaktwirkungen in der Zone der Sulfatbildung von

1 - - - - - CeO_2 2 ———— Al_2O_3 .

Die Abscissen oben gelten für Kurve 1.

» » unten » » » 2.

Die Pfeilstriche deuten die Richtung des Temperaturweges an; die Zahlen die Anzahl der bei der Temperatur übereinstimmenden Versuche.



substanzen zeigt nebenstehendes Diagramm 1, in welchem die Zahlenwerte die Anzahl der hintereinander bei der betreffenden Temperatur ausgeführten Versuche angeben. Die Pfeilstriche deuten die Richtung des Temperaturweges an. Während das Sinken der Ausbeuten beim Aluminiumoxyd durch die von P. Wöhler eingehend untersuchte Erscheinung des Sinterns durch Erhitzen zu deuten ist, wie sie alle Katalysatoren aufweisen, ist das Ansteigen im ersten Teil auf Sulfatbildung zurückzuführen, wodurch der Verlust an SO_2 im Endgas und damit das Maß der Ausbeute sich erhöht. In der auf 750° erhitzten Tonerde war allerdings die Menge vorhandener Schwefelsäure nach den letzten Versuchen außerordentlich gering, da sich das Sulfat, wie noch gezeigt werden wird, schon bei 650° wieder zersetzt hatte. Die vom Ceroxyd aufgenommene SO_3 -Menge war aber bei gleicher Temperatur sehr erheblich. Eine quantitative Bestimmung ergab $15,22\%$ SO_3 , so daß die Bildung eines Cersulfates damit bewiesen war. Um

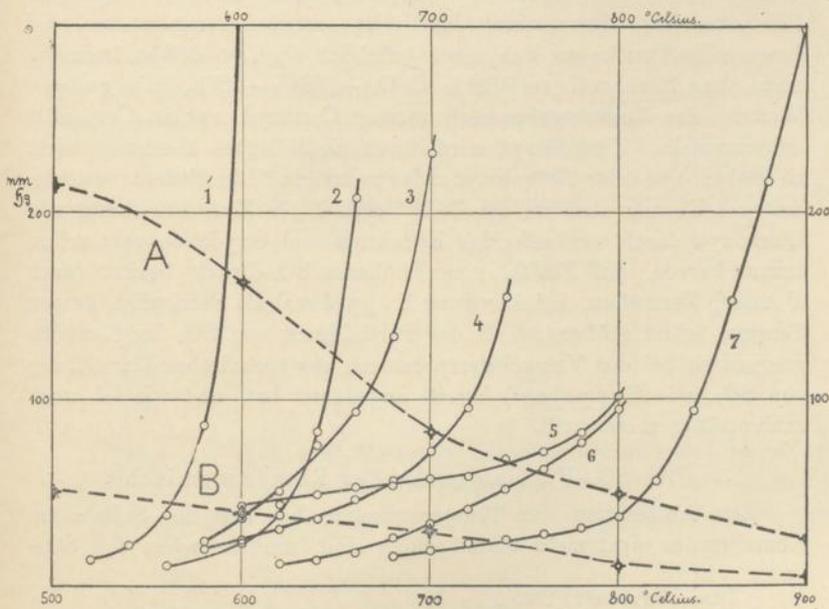
nun die Frage nach der Kontaktwirkung des Ceroxyds experimentell zu prüfen, mußte die Bildung dieses Sulfats bei den Versuchstemperaturen ausgeschlossen sein. Ebenso mußte eine ähnliche Komplikation der Verhältnisse bei der Beurteilung der anderen Katalysatoren vermieden und dazu eine Methode erfunden werden, um rasch und mit hinreichender Genauigkeit die Tension der Sulfate der benutzten Katalysatoren zu messen. Sie soll in einem besonderen Abschnitte ausführlich mit dem Zahlenmaterial behandelt werden. Hier seien nur die benötigten SO_3 -Partialdrucke der Sulfate als nebenstehendes P- θ -Diagramme 2 angegeben, deren Berechnung ebenfalls später ausgeführt ist.

Diagramm 2.

 SO_3 -Tensionen von

Kurve A ----- dem Röstgas 28 Vol.-pCt. SO_2 + 14 Vol.-pCt. O_2
+ 58 Vol.-pCt. N_2 im Gleichgewicht

Kurve B ----- dem Röstgas 7 Vol.-pCt. SO_2 + 10 Vol.-pCt. O_2
+ 83 Vol.-pCt. N_2 im Gleichgewicht.

Kurve 1: $2\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$ Kurve 4: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ » 2: $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ » 5: $2\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$ » 3: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ » 6: $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$ Kurve 7: $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$.

Die Wichtigkeit dieser Kenntnis der SO_3 -Partialdrucke der Sulfate beruht darin, daß sich das Temperaturbereich, in dem Sulfat sich nicht mehr bilden und die Kontaktwirkung der Oxyde dadurch stören kann, abgrenzt. Löslichkeit von Sulfat in Oxyd wird freilich weit über diese Grenzen hinaus die Existenz der Sulfate ermöglichen. Durch besondere Versuche wurde deshalb festgestellt, daß diese Löslichkeit nennenswerte Beträge nicht erreichen kann. Es konnte nämlich gezeigt werden, daß die Drucke weitgehend zersetzter Sulfate mit denen der unzersetzten identisch sind, eine Druckerniedrigung also nicht eintritt. Für die Frage nach einem Sulfat als beschleunigende, schnell reagierende Zwischenverbindung der Katalyse bedarf es nur der Existenzfähigkeit von geringen Spuren Sulfat, dessen Tensionserniedrigung durch feste Lösung außerordentlich groß werden kann, und deren Nachweis bei der von mir angewandten Apparatur zur Tensionsbestimmung unmöglich wird. Für die von mir benutzten Katalysatoren erledigt sich die Frage dadurch, daß solche Reaktion, ebenso wie die durch ein Zwischenoxyd, einen Valenzwechsel des Metalls erfordert, der nicht beim Al_2O_3 , SiO_2 und ThO_2 und nur beim CeO_2 und TiO_2 bekannt ist. Nun wird zwar CeO_2 durch SO_2 zu einem Sesquioxysulfat reduziert, dies wird jedoch durch Sauerstoff nicht wieder zu CeO_2 und SO_3 zerlegend oxydiert, vielmehr wirkt Sauerstoff auf das entstandene $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ nicht anders, als ein indifferentes Gas. Er zersetzt das Sulfat erst bei Temperaturen, bei denen seine Drucke an sich schon erheblich sind, so daß es freiwillig auch ohne Sauerstoff zerfällt in $\text{CeO}_2 + 2\text{SO}_3 + \text{SO}_2$, mit anderen Worten, das Kontaktgasgemisch vermag Cerioxyd nur zu Cerosulfat umzuwandeln. Titandioxyd wird durch die Röstgase überhaupt nicht zu Sesquioxyd oder Sesquioxysulfat reduziert. Die Bedeutungslosigkeit des Eisenoxysulfats als Zwischenglied der Kontaktwirkung von Eisenoxyd durch wechselseitige Reduktion und Oxydation geht schon daraus hervor, daß FeSO_4 einen höheren SO_3 -Druck besitzt (nach d'Ans¹⁾ Versuchen, auf Anregung Keppelers) als Ferrisulfat, dessen Tension schon größer ist als der Partialdruck von SO_2 im Kontaktgasgemisch bei den Versuchstemperaturen der technischen Darstellung von SO_3 , wie Keppeler²⁾ bereits angedeutet hat, und wie ich noch zahlenmäßig zeigen will.

3. Die SO_3 -Partialdrucke der Röstgasgemische.

Zur Absteckung der Temperaturzone, bei der die Sulfate im Kontaktraum nicht mehr bildungsfähig sind, mußten neben den SO_3 -

¹⁾ Diss. Darmstadt (1905).

²⁾ Ztschr. f. angew. Chem. **15**, 809 (1902).

Partialdrucken der Sulfate die SO_3 -Drucke des Gasmisches im Gleichgewicht bekannt sein.

Das für die ersten Versuche benutzte Röstgas bestand wie bei früheren¹⁾ Versuchen aus 28 Vol.-pCt. SO_2 , 14 Vol.-pCt. O_2 und 58 Vol.-pCt. N_2 , dessen Herstellung als stöchiometrisches Gemisch von SO_2 und Luft sehr bequem war. Zur Berechnung der SO_3 -Partialdrucke im Endgase mußten die früher berechneten Gleichgewichtsausbeuten dieses Gemisches in Vol.-pCt. umgewandelten Schwefeldioxyds auf Vol.-pCt. im Gleichgewicht vorhandenen Trioxyds, und diese dann auf Partialdrucke SO_3 im Gasgleichgewicht umgerechnet werden.

Zur Berechnung bediente ich mich der von Bodenstein und Pohl²⁾ für entsprechende Temperaturen gefundenen Konstanten (K_c = Konstanten für die Konzentrationen), die jedoch auf K_p (Konstanten für die Partialdrucke) umgerechnet wurden durch Multiplikation der Bodensteinschen K_c mit RT. Die Vol.-pCt. SO_3 im Endgas berechnen sich dann aus der Gleichung:

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

worin $p\text{SO}_2$ und $p\text{O}_2$ die Partialdrucke im Gleichgewicht bedeuten, die man unter Berücksichtigung der Volumenkontraktion aus den $p\text{SO}_2$ der anfänglichen Gaszusammensetzung und der ebenfalls bekannten Ausbeute an SO_2 erhält, die berechneten $p\text{SO}_3$ -Werte, welche Vol.-pCt. darstellen, wurden in mm Quecksilber erhalten durch Multiplikation mit 7,6.

Die gefundenen Zahlenwerte sind.

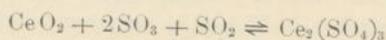
θ	Ausbeute im Gleichgew.	Vol.-pCt. SO_3 im Endgas	$p\text{SO}_3$ im Endgas
400	97,0	31,5	239
500	88,0	28,2	214
600	70,0	21,5	163
700	43,0	11,2	82
800	23,0	6,7	49
900	11,7	3,4	25

Trägt man diese p - θ -Werte der SO_3 -Partialdrucke im Gasmisch als Kurve A ebenfalls in das p - θ -Diagramm 2 auf S. 13 der Sulfatpartialdrucke an SO_3 ein, so ergibt sich für die Versuche mit Al_2O_3 und

¹⁾ L. Wöhler, Foss und Plüddemann, l.c.

²⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 373 (1905).

CeO₂, daß das bei den Kontaktversuchen jeweils gebildete Cerosulfat seine Zersetzungszone bei 750° noch nicht erreicht hat, die Bildung von Sulfat unterhalb 810° danach verständlich wird. Die Menge an Sulfat wird bei 750° so lange wachsen können, bis die Konzentration an SO₃ im Reaktionsgemisch, die infolge fortdauernder Veränderung des Katalysators sich verringert, diejenige des für 750° konstanten Bildungsgleichgewichtes



nicht mehr überschreitet. Beim Aluminiumoxyd wird die Bildungszone des Sulfates schon bei 710° überschritten, diese Temperatur erniedrigt sich noch infolge geringerer Konzentration an SO₃ bei unvollständig erreichtem Gleichgewicht, so daß sich Aluminiumsulfat schon bei 650° wieder zersetzt und infolgedessen die Ausbeuten sinken, da durch Dissoziation des SO₃ aus dem Sulfat mehr SO₂ in die Analysier-Gefäße gelangt, als der tatsächlichen Umsetzung entspricht.

Der SO₃-Partialdruck des verwendeten Gasgemisches ist recht hoch und gestattet für viele Katalysatoren nur ein ungenügendes Temperaturbereich experimenteller Prüfung ihrer Kontaktwirkung. Deswegen wurde für die folgenden Versuche ein Gasgemisch gewählt, dessen SO₃-Partialdruck im Gleichgewicht ein viel geringerer ist. Es hatte die Zusammensetzung von 7 Vol.-pCt. SO₂, 10 Vol.-pCt. O₂, 87 Vol.-pCt. N₂. Seine Ausbeuten im Gleichgewicht sind von Bodenstein und Pohl¹⁾ berechnet worden. Die SO₃-Partialdrucke wurden daraus nach der eben besprochenen Weise gefunden.

θ	Ausbeute im Gleichgew.	Vol.-pCt. SO ₃ im Endgas	p SO ₃ im Endgas
400	99,3	7,21	54,9
500	93,4	6,75	51,3
600	73,3	5,00	38,0
700	42,5	3,02	32,0
800	20,5	1,45	11,0
900	9,8	0,68	5,1

Die graphische Aufzeichnung dieser Zahlenwerte (Diagramm 2 auf S. 13, Kurve B) kennzeichnet durch die Schnittpunkte der Kurve mit den p- θ -Kurven der Sulfattensionen den Bildungs- und Zersetzungs-bereich der Sulfate. Nur außerhalb der Bildungszone der Sulfate im Kontaktraum wurden die Kontaktversuche angestellt.

¹⁾ l. c. Tab. 17, Nr. 10.

4. Darstellung der Oxyde.

Aluminiumoxyd wurde aus Sulfat durch mehrmaliges Fällen mit Ammoniak, gutes Auswaschen und scharfes Glühen des Hydroxyds erhalten, es war Eisen- und Chlorfrei. Für die Versuche mit Eisenoxyd wurde das käufliche Oxyd verwendet, das zur Befreiung von Wasser im Platintiegel mäßig erhitzt wurde. Thordioxyd erhielt ich durch Erhitzen chemisch reinen Thornitrates als äußerst voluminöses Produkt, das jedoch beim scharfen Glühen stark zusammenfiel. Cerdioxyd wurde aus chemisch reinem Cerosulfat durch Schmelzen mit Soda und Pottasche und Glühen des dabei entstandenen unlöslichen Dioxys erhalten; es enthielt keine Spur von Alkali mehr. Titandioxyd wurde von dem ihm stets beigemengten Eisen befreit durch Fällen mit Natriumacetat in Schwefelwasserstoff-haltiger Lösung; da das Verfahren nicht ganz quantitativ verläuft, wurde es 2—3 Mal wiederholt. Das Oxyd war dann Eisenfrei.

Kieselsäure endlich wurde als wasserhelle Bergkrystallstückchen verwendet, die keine Rhodanreaktion beim Lösen der Schmelze mit Soda ergaben. Gefällte Kieselsäure wurde aus Natronwasserglas durch wiederholtes Fällen und Lösen mit NH_3 und HCl ebenfalls Eisenfrei erhalten.

5. Die Resultate der Kontaktversuche.

Die zu den Versuchen angewendete Menge der einzelnen Materialien war $\frac{1}{100}$ Mol; die Substanz war in einem Schiffchen aus Porzellan von 14 cm Länge verteilt, sodaß sie entsprechend der Temperaturkonstanz des Ofens auf $\pm 2^\circ$ gleichmäßig erhitzt war. Die mittlere Gasstromgeschwindigkeit betrug infolge der geringeren katalytischen Wirksamkeit nur 120 ccm pro Minute, war also erheblich langsamer als bei den früheren Versuchen mit Pt, Ir und Pd ¹⁾, die bei dieser Geschwindigkeit schon Gleichgewicht herbeiführen, was natürlich vermieden werden muß, um die Katalysatorwirkung beurteilen zu können.

a) Versuche mit Al_2O_3 .

Um ein Sintern des Aluminiumoxydes während der Versuche und dadurch verursachtes Unregelmäßigwerden der Ausbeuten zu verhindern, war die Substanz vor Beginn der Versuche auf 950° erhitzt worden. Trotz dieser Vorsicht sind die Werte beim Steigern und Vermindern der Temperatur nicht dieselben, sondern zeigen erhebliche Schwankungen, wie das Diagramm 3 (Kurvenbild A) der Versuche erkennen

¹⁾ L. Wöhler, Foss und Plüddemann, l. c.

läßt. Die Ausbeuten steigen ziemlich gradlinig bis 850°, fallen bei 900° ein wenig, um bei der Temperaturverminderung auf 840° weiter erheblich zu sinken. Ein erneuter Beginn des Versuches bei 700° (Ast 2 des Diagramms) zeigt ein regelmäßiges Ansteigen bis zu 98 % Ausbeute bei nahezu 900°, sodann werden die Ausbeuten erheblich schlechter (Ast 3), bleiben von 850—800° der Abwärtsbewegung ziemlich konstant und sinken dann unter den Anfangswert bei 700°. Es liegt somit ein Sintern der Substanz bei Beginn der Versuche vor; mit der Häufigkeit der Benutzung der Substanz wächst dasselbe und wird nur zwischen 850—800° (Ast 3 der Kurve), vielleicht durch eine Aufrauhung, unterbrochen. Das Diagramm zeigt nach dem Sintern in Ast 2 ein ständiges Ansteigen der Ausbeuten mit der Temperatur, den charakteristischen Verlauf der Kontaktwirkung. Die einzelnen Äste zeigen die gleiche Tendenz und liegen nur durch Sinterung der Substanz etwas unter einander.

b) Versuche mit Eisenoxyd.

Es wurde sodann untersucht, ob sich Eisenoxyd ähnlich verhält, dessen ausgezeichnete katalytische Wirkung der Deutung durch Zwischenreaktionen infolge wechselnder Reduktion und Oxydation zugänglich ist. Es wurde zunächst die Kontaktwirkung von frischem, nicht hochoberhitztem Eisenoxyd untersucht. Die Ausbeuten sind im Diagramm 3 auf S. 18 als Kurvenbild B veranschaulicht, die Pfeilstriche deuten auch hier die Wegrichtung der Versuche bei wechselnder Temperatur an. Die katalytische Wirksamkeit des frischen Materials steigt zunächst ein wenig, um durch Sintern oberhalb 800° wieder auf den Anfangswert zu fallen. Beim Erniedrigen der Temperatur bleibt dann die Wirksamkeit im wesentlichen konstant, und ebenso nahezu beim abermaligen Ansteigen der Temperatur, mit Werten von 70—80 % des erreichbaren Gleichgewichtes, unabhängig von der Temperatur. Das Kurvenbild ähnelt dem von Knietsch¹⁾ beobachteten auf Prozent des erreichbaren Gleichgewichtes umgerechnet. Aus ihnen geht hervor, daß das ungesinterte Eisenoxyd, sowie das ungesinterte Platin danach in ihrer Wirksamkeit auf das Kontaktgemisch störenden Schwankungen durch Veränderung der wirksamen Oberflächenschicht, d. h. durch Sintern unterworfen sind. Damit steht in Übereinstimmung, daß aus dem anfangs feinpulvrigen Eisenoxyd nach den Versuchen eine zusammengebackene Masse geworden war, bei welcher die durch das Bücken hervorgerufene Oberflächenverschlechterung durch ein Aufrauen oder Durchbrechen der Kruste durch die Röstgase nur un-

¹⁾ Ber. d. D. Chem. Ges. **34**, 4095 (1901), Kurven 3—5.

regelmäßig ausgeglichen wird. Die Technik hilft sich teilweise (Patente der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.) dadurch, daß sie die wirksame Oberflächenschicht durch Berieseln mit Ferrosulfat jeweils regeneriert, welches durch Zersetzen eine neue dünne, ungesinterte Oxydschicht hinterläßt. Der Versuch wird durch diesen Vorgang ungeeignet zu einem Vergleich mit dem Aluminiumoxyd. Vielmehr muß dazu ein Material benutzt werden, welches bereits derartig gesintert ist, daß ein weiterer Temperatureinfluß im Kontaktraum seine Wirksamkeit nicht mehr verändern kann.

Dies Material wurde gefunden in einem Eisenoxyd, welches mit Borax 2 Stunden im Tiegelofen auf 1000° erhitzt worden war und in seiner chemischen Zusammensetzung dabei unverändert bleibt. Das Oxyd bekommt dadurch ein schwarzes Ansehen durch Kornvergrößerung infolge Annäherung der Teilchen¹⁾. Es wurde ausgewaschen, getrocknet und vor den Versuchen nochmals 2 Stunden auf 950° erhitzt. In der Tat ist nun die Kontaktwirkung dieses Eisenoxydes beim Steigern und Vermindern der Temperatur, soweit die Versuchsfehler dies gestatten, in guter Übereinstimmung, und das Kurvenbild C auf Tafel 3 zeigt einen ähnlichen Verlauf wie das der Ausbeuten des gesinterten Aluminiumoxydes, dessen Charakteristikum ein ständiges Anwachsen der Ausbeuten mit der Temperatur ist.

Der Einfluß des Sinterns auf die Wirksamkeit des Katalysators und damit der Einfluß der Erhitzungstemperatur vor den Versuchen tritt noch deutlicher in dem Resultat mit einem Eisenoxyd hervor, das zuvor auf 1200° erhitzt worden war. Die Wirkung ist aber wesentlich geringer, als die des nur auf 1000° erhitzten Oxydes, das seinerseits wieder viel geringere Wirkung zeigte, als das rote, gar nicht erhitzte Oxyd. Ihre Aktionsfähigkeit bei beispielsweise 700° ist die von 84 : 50 : 23 : 17 % des erreichbaren Gleichgewichtes — Aluminiumoxyd zeigte ceteris paribus 32,5—16 %. — Das Kurvenbild D, das dem fein zerriebenen Eisenoxyd entspricht, zeigt infolge größerer Oberfläche durchweg höhere Ausbeutewerte, als das Bild (Kurve E) der Wirksamkeit des in groben Stücken angewandten Katalysators. Ihr Verlauf ändert sich jedoch nicht mehr bei mannigfachem Wechsel der Temperatur, so daß die Versuche bei sich steigender Temperatur das gleiche Resultat ergeben, wie die bei kontinuierlich verminderter, die wirksame Oberfläche daher, wie zu erwarten, konstant blieb.

Ebenso wie also das ungesinterte Eisenoxyd in der Gestalt seiner Wirkungskurve dem feinverteilten Platin im Asbest gleicht, wie schon erwähnt wurde, so gleicht auch das gesinterte Eisenoxyd in seiner

¹⁾ Nach Privatmitteilung von Hrn. Prof. L. Wöhler.

Wirkung völlig dem gesinterten Platin in Gestalt hochehitzten Drahtnetzes, dessen Wirksamkeit nach P. Wöhler¹⁾ kontinuierlich mit der Temperatur wächst und beim Steigern wie Mindern der Temperatur übereinstimmende Werte gibt.

c) Versuche mit ThO_2 , CeO_2 , SiO_2 , TiO_2 .

Der Einfluß der Oberflächenverschlechterung des Kontaktmaterials auf die Ausbeuten ist beim Fe_2O_3 und Pt so auffallend, daß man geneigt sein könnte, die Kontaktwirkung einzig und allein der Oberflächenbeschaffenheit zuzuschreiben. Eine besonders große Oberflächenentwicklung hat bekanntlich ThO_2 , das dieser Eigenschaft seine Verwendung als Ceroxydträger im Auerstrumpf verdankt. Es war deshalb zu vermuten, daß die Änderung seiner katalytischen Wirkung durch Sintern besonders stark sich zeigen würde. Das ist auffallenderweise nicht der Fall. Das Diagramm 3 auf S. 18, Kurve F zeigt, daß die Ausbeute eines frisch aus Nitrat hergestellten und daher nur schwach geglühten Oxyds bei 720° 30,4% ist. Sie ist in guter Übereinstimmung mit den Ausbeuten von 32,3% des zuvor 1 Stunde lang auf 1175° erhitzten Oxyds, das dabei auch sichtlich zusammengesintert war. Der Einfluß des Sinters durch hohes Erhitzen auf die katalytische Wirkung ist also beim ThO_2 jedenfalls nur gering. Ebenfalls nur geringe Abhängigkeit der Wirkung von der Oberflächenveränderung durch Sintern infolge vorangegangenen hohen Erhitzens zeigt CeO_2 . Während das auf 1175° erhitzte Oxyd bei 770° 67% des erreichbaren Gleichgewichts erzielte, ergab das nicht zuvor erhitzte Oxyd 79,5%. Seine katalytische Wirkung ist etwas besser als die des ThO_2 , der Kurvenverlauf zeigt jedoch denselben Habitus (Diagramm 3, Kurve G) wie dieses und die anderen gesinterten Materialien und gab infolge vorangegangener einstündiger Erhitzung auf 1175° übereinstimmende Werte beim Steigern und Mindern der Temperatur.

Ein gleiches gilt für Kieselsäure und Titandioxyd, deren katalytische Wirksamkeit durch die Kurvenbilder H und J im Diagramm 3 gekennzeichnet wird.

TiO_2 war zuvor 2 Stunden auf 950° erhitzt worden, seine katalytische Wirkung entspricht bei 750° 26%. Die für Kieselsäure gefundenen Werte sind durchweg sehr klein und zeigen beim Steigern der Temperatur erst Differenzen. Bemerkenswert erscheint, daß gebeutelter Bergkrystall (Kurve J, Nr. 2) bessere Ausbeuten erreicht als gefällte Kieselsäure (Nr. 1), sei es, daß nicht nachweisbare Spuren von Verunreinigungen hierfür die Ursache sind, oder was wahrscheinlicher ist, daß die feinen Teilchen der amorphen Fällung bei dem Erhitzen auf 700° vor den Versuchen ihre Oberfläche im Vergleich zu den

¹⁾ Dissertation, Karlsruhe 1907.

Quarzkörnern stärker veränderten. Noch geringer als ihre Wirkung ist die des nicht gepulverten Bergkrystals (Nr. 3), die erst oberhalb 830° deutlich wird. Da aber auch die leere Apparatur dieselben Werte ergab, nämlich für die Temperaturen

780°, 835°, 895°

bezw. die Ausbeutewerte

0,83%, 4,5%, 6,65%

des erreichbaren Gleichgewichts (Nr. 4), so ist seine katalytische Aktionsfähigkeit minimal. Sie änderte sich auch nicht sehr, als 12 g statt 0,6 g Bergkrystalstücke und eine Gasstromgeschwindigkeit von nur 52,5 ccm pro Minute anstatt 120 gewählt wurden. Sie betrug bei 700° 4,7%, die von Lunge und Reinhardt¹⁾ bei 700° erhaltene Ausbeute betrug bei Anwendung von 24 g Bergkrystalstückchen und der halben Geschwindigkeit etwa 21% des Gleichgewichtes, das hier ca. 48% des angewandten SO₂ beträgt, ohne daß ich dafür eine Erklärung zu geben vermöchte.

6. Diskussion der Resultate.

Die katalytischen Versuche zeigen den bedeutenden Einfluß der Oberfläche (Fe₂O₃, Al₂O₃), zeigen aber auch, daß hochoverhitzte Substanzen eine Änderung ihrer Wirkung durch Benutzung bei wechselnder Temperatur nicht mehr erkennen lassen (CeO₂, ThO₂, SiO₂, TiO₂). Dies kann nun seinen Grund darin haben, daß diese Wirkung die der restierenden Oberfläche ist, deren Verminderung unterhalb eines gewissen Wertes nur noch kaum in Betracht kommt, der bei CeO₂ und ThO₂ schon in ungeglühtem Zustande nahezu erreicht ist. J. J. Thomson²⁾ berechnet den Einfluß der Dickenänderung einer reagierenden Oberflächenschicht (t) auf das Gleichgewicht zu

$$\frac{dK}{K} = \frac{6}{10^7} \cdot \frac{1}{t}, \text{ so daß bei } t = 10^{-4} \text{ cm der Einfluß nur } 0,6\% \text{ ist, darüber hinaus unmerklich wird, bei } t = 10^{-7} \text{ cm aber bereits den 6-fachen Wert der Gleichgewichts-Konstanten beträgt.}$$

Oder aber die restierende Wirkung ist die einer speziellen — vielleicht chemischen — Wirkung des Katalysators. Der Temperaturkoeffizient der Wirkung, der für chemische Reaktionen unvergleichlich größer ist als für Adsorptionsvorgänge und sich aus meinen Versuchskurven als sehr niedrig ergibt, kann nicht zur Lösung der Frage herangezogen werden, da er, wie Bodenstein und Fink³⁾ schon

¹⁾ Ztschr. f. angew. Chem. **17**, 1041 (1904).

²⁾ Anwendung der Dynamik. Leipzig 1890, S. 278.

³⁾ Ztschr. f. phys. Chem. **60**, 47 (1907).

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 naheliegend, 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).