

# **Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

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

**Plüddemann, Werner**

**1907**

Experimenteller Teil

[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 Plüddemann<sup>1)</sup> eingehend beschrieben ist. Berücksichtigt wurden dazu die von P. Wöhler<sup>2)</sup> 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 SO<sub>2</sub> zu dem Gesamt-SO<sub>2</sub> die Ausbeute berechnet. Zur Herstellung des Röstgasgemisches dienten SO<sub>2</sub>, 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 <sup>10</sup>/<sub>10</sub>-Jodlösung geleitet und die verbrauchte Jodmenge titrimetrisch durch <sup>10</sup>/<sub>10</sub>-Thiosulfat bestimmt. Die

<sup>1)</sup> Ber. d. D. Chem. Ges. **39**, 3538 (1906).

<sup>2)</sup> Diss. Karlsruhe (1907).

für einen Versuch angewandte  $\text{SO}_2$ -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.  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$  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.

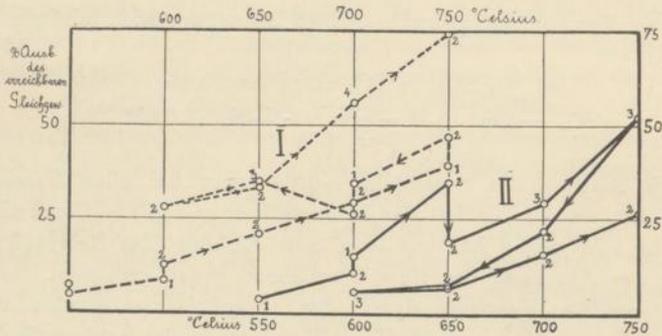
Kontaktwirkungen in der Zone der Sulfatbildung von

1 - - - - -  $\text{CeO}_2$ 2 ————  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

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  $\text{SO}_2$  im Endgas und damit das Maß der Ausbeute sich erhöht. In der auf  $750^\circ$  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  $650^\circ$  wieder zersetzt hatte. Die vom Ceroxyd aufgenommene  $\text{SO}_3$ -Menge war aber bei gleicher Temperatur sehr erheblich. Eine quantitative Bestimmung ergab  $15,22\%$   $\text{SO}_3$ , 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  $\text{SO}_3$ -Partialdrucke der Sulfate als nebenstehendes P- $\theta$ -Diagramme 2 angegeben, deren Berechnung ebenfalls später ausgeführt ist.

## Diagramm 2.

 $\text{SO}_3$ -Tensionen von

Kurve A ----- dem Röstgas 28 Vol.-pCt.  $\text{SO}_2$  + 14 Vol.-pCt.  $\text{O}_2$   
+ 58 Vol.-pCt.  $\text{N}_2$  im Gleichgewicht

Kurve B ----- dem Röstgas 7 Vol.-pCt.  $\text{SO}_2$  + 10 Vol.-pCt.  $\text{O}_2$   
+ 83 Vol.-pCt.  $\text{N}_2$  im Gleichgewicht.

Kurve 1:  $2\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$

Kurve 4:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$

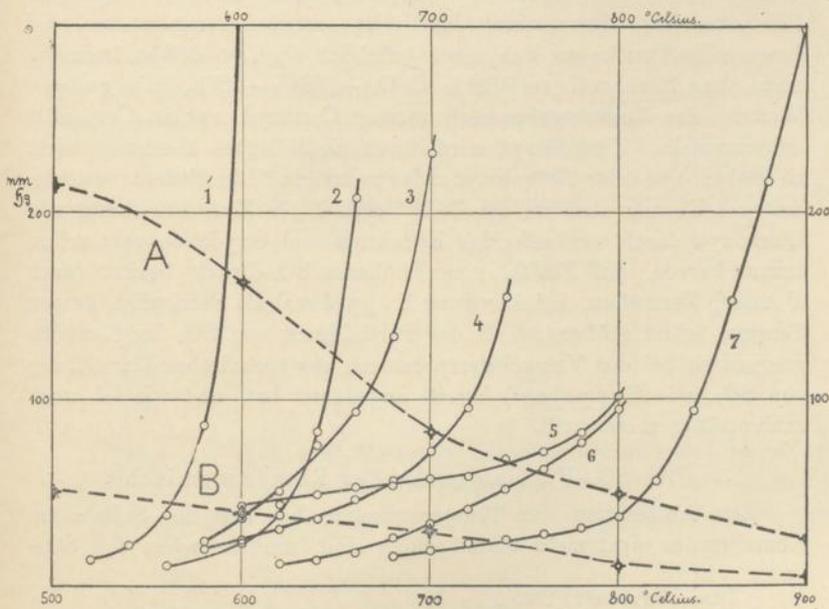
» 2:  $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$

» 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  $\text{SO}_3$ -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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{ThO}_2$  und nur beim  $\text{CeO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  bekannt ist. Nun wird zwar  $\text{CeO}_2$  durch  $\text{SO}_2$  zu einem Sesquioxysulfat reduziert, dies wird jedoch durch Sauerstoff nicht wieder zu  $\text{CeO}_2$  und  $\text{SO}_3$  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  $\text{FeSO}_4$  einen höheren  $\text{SO}_3$ -Druck besitzt (nach d'Ans<sup>1)</sup> Versuchen, auf Anregung Keppelers) als Ferrisulfat, dessen Tension schon größer ist als der Partialdruck von  $\text{SO}_2$  im Kontaktgasgemisch bei den Versuchstemperaturen der technischen Darstellung von  $\text{SO}_3$ , wie Keppeler<sup>2)</sup> bereits angedeutet hat, und wie ich noch zahlenmäßig zeigen will.

### 3. Die $\text{SO}_3$ -Partialdrucke der Röstgasgemische.

Zur Absteckung der Temperaturzone, bei der die Sulfate im Kontaktraum nicht mehr bildungsfähig sind, mußten neben den  $\text{SO}_3$ -

<sup>1)</sup> Diss. Darmstadt (1905).

<sup>2)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. **15**, 809 (1902).

Partialdrucken der Sulfate die  $\text{SO}_3$ -Drucke des Gasmisches im Gleichgewicht bekannt sein.

Das für die ersten Versuche benutzte Röstgas bestand wie bei früheren<sup>1)</sup> Versuchen aus 28 Vol.-pCt.  $\text{SO}_2$ , 14 Vol.-pCt.  $\text{O}_2$  und 58 Vol.-pCt.  $\text{N}_2$ , dessen Herstellung als stöchiometrisches Gemisch von  $\text{SO}_2$  und Luft sehr bequem war. Zur Berechnung der  $\text{SO}_3$ -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  $\text{SO}_3$  im Gasgleichgewicht umgerechnet werden.

Zur Berechnung bediente ich mich der von Bodenstein und Pohl<sup>2)</sup> 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.  $\text{SO}_3$  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  $\text{SO}_2$  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.

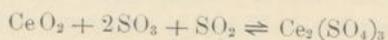
| $\theta$ | Ausbeute<br>im Gleichgew. | Vol.-pCt. $\text{SO}_3$<br>im Endgas | $p\text{SO}_3$<br>im Endgas |
|----------|---------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| 400      | 97,0                      | 31,5                                 | 239                         |
| 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  $p$ - $\theta$ -Werte der  $\text{SO}_3$ -Partialdrucke im Gasmisch als Kurve A ebenfalls in das  $p$ - $\theta$ -Diagramm 2 auf S. 13 der Sulfatpartialdrucke an  $\text{SO}_3$  ein, so ergibt sich für die Versuche mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und

<sup>1)</sup> L. Wöhler, Foss und Plüddemann, l.c.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 373 (1905).

CeO<sub>2</sub>, 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 SO<sub>3</sub> 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 SO<sub>3</sub> bei unvollständig erreichtem Gleichgewicht, so daß sich Aluminiumsulfat schon bei 650° wieder zersetzt und infolgedessen die Ausbeuten sinken, da durch Dissoziation des SO<sub>3</sub> aus dem Sulfat mehr SO<sub>2</sub> in die Analysier-Gefäße gelangt, als der tatsächlichen Umsetzung entspricht.

Der SO<sub>3</sub>-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 SO<sub>3</sub>-Partialdruck im Gleichgewicht ein viel geringerer ist. Es hatte die Zusammensetzung von 7 Vol.-pCt. SO<sub>2</sub>, 10 Vol.-pCt. O<sub>2</sub>, 87 Vol.-pCt. N<sub>2</sub>. Seine Ausbeuten im Gleichgewicht sind von Bodenstein und Pohl<sup>1)</sup> berechnet worden. Die SO<sub>3</sub>-Partialdrucke wurden daraus nach der eben besprochenen Weise gefunden.

| $\theta$ | Ausbeute<br>im Gleichgew. | Vol.-pCt. SO <sub>3</sub><br>im Endgas | p SO <sub>3</sub><br>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- $\theta$ -Kurven der Sulfattensionen den Bildungs- und Zersetzungs-bereich der Sulfate. Nur außerhalb der Bildungszone der Sulfate im Kontaktraum wurden die Kontaktversuche angestellt.

<sup>1)</sup> 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  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$  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 <sup>1)</sup>, die bei dieser Geschwindigkeit schon Gleichgewicht herbeiführen, was natürlich vermieden werden muß, um die Katalysatorwirkung beurteilen zu können.

a) Versuche mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Um ein Sintern des Aluminiumoxydes während der Versuche und dadurch verursachtes Unregelmäßigwerden der Ausbeuten zu verhindern, war die Substanz vor Beginn der Versuche auf  $950^\circ$  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

<sup>1)</sup> 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 hochofentem 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 Knietsch<sup>1)</sup> 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-

<sup>1)</sup> 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 Teilchen<sup>1)</sup>. 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

<sup>1)</sup> Nach Privatmitteilung von Hrn. Prof. L. Wöhler.

Wirkung völlig dem gesinterten Platin in Gestalt hocheerhitzten Drahtnetzes, dessen Wirksamkeit nach P. Wöhler<sup>1)</sup> kontinuierlich mit der Temperatur wächst und beim Steigern wie Mindern der Temperatur übereinstimmende Werte gibt.

c) Versuche mit  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ .

Der Einfluß der Oberflächenverschlechterung des Kontaktmaterials auf die Ausbeuten ist beim  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und Pt so auffallend, daß man geneigt sein könnte, die Kontaktwirkung einzig und allein der Oberflächenbeschaffenheit zuzuschreiben. Eine besonders große Oberflächenentwicklung hat bekanntlich  $\text{ThO}_2$ , 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  $720^\circ$  30,4% ist. Sie ist in guter Übereinstimmung mit den Ausbeuten von 32,3% des zuvor 1 Stunde lang auf  $1175^\circ$  erhitzten Oxyds, das dabei auch sichtlich zusammengesintert war. Der Einfluß des Sinters durch hohes Erhitzen auf die katalytische Wirkung ist also beim  $\text{ThO}_2$  jedenfalls nur gering. Ebenfalls nur geringe Abhängigkeit der Wirkung von der Oberflächenveränderung durch Sintern infolge vorangegangenen hohen Erhitzens zeigt  $\text{CeO}_2$ . Während das auf  $1175^\circ$  erhitzte Oxyd bei  $770^\circ$  67% des erreichbaren Gleichgewichts erzielte, ergab das nicht zuvor erhitzte Oxyd 79,5%. Seine katalytische Wirkung ist etwas besser als die des  $\text{ThO}_2$ , der Kurvenverlauf zeigt jedoch denselben Habitus (Diagramm 3, Kurve G) wie dieses und die anderen gesinterten Materialien und gab infolge vorangegangener einstündiger Erhitzung auf  $1175^\circ$  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.

$\text{TiO}_2$  war zuvor 2 Stunden auf  $950^\circ$  erhitzt worden, seine katalytische Wirkung entspricht bei  $750^\circ$  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  $700^\circ$  vor den Versuchen ihre Oberfläche im Vergleich zu den

<sup>1)</sup> 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 Reinhardt<sup>1)</sup> 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 SO<sub>2</sub> beträgt, ohne daß ich dafür eine Erklärung zu geben vermöchte.

#### 6. Diskussion der Resultate.

Die katalytischen Versuche zeigen den bedeutenden Einfluß der Oberfläche (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), zeigen aber auch, daß hochoverhitzte Substanzen eine Änderung ihrer Wirkung durch Benutzung bei wechselnder Temperatur nicht mehr erkennen lassen (CeO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>). 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 CeO<sub>2</sub> und ThO<sub>2</sub> schon in ungeglühtem Zustande nahezu erreicht ist. J. J. Thomson<sup>2)</sup> berechnet den Einfluß der Dickenänderung einer reagierenden Oberflächenschicht (t) auf das Gleichgewicht zu

$$\frac{dK}{K} = \frac{6}{10^7} \cdot \frac{1}{t}, \text{ so daß bei } t = 10^{-4} \text{ cm der Einfluß nur } 0,6\%$$

ist, darüber hinaus unmerklich wird, bei  $t = 10^{-7}$  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 Fink<sup>3)</sup> schon

<sup>1)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. **17**, 1041 (1904).

<sup>2)</sup> Anwendung der Dynamik. Leipzig 1890, S. 278.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. **60**, 47 (1907).

feststellten, wesentlich den Temperaturkoeffizient der Gasdiffusion durch die adsorbierte  $\text{SO}_2$ -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 Koppsschen 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 Chancel<sup>1)</sup> angegebenen Apparates, dessen Genauigkeit nach Portele<sup>2)</sup> und Fresenius<sup>3)</sup> 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

<sup>1)</sup> Weinlaube, 24, 373.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. anal. Chem. 32, 116 (93).

<sup>3)</sup> 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> durch Zersetzung von (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> erhalten, nicht gegläht | 5,33                      | 5,1           | 27,2                  |
| 2   | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> käuflich wasserfrei . . . . .   | 1,67                      | 5,1           | 8,5                   |
| 3   | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wie 1 hergestellt, 1 Std. auf 1175° erhitzt . . . . .   | 2,83                      | 5,1           | 14,4                  |
| 4   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 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 SO<sub>2</sub>; Gasstromgeschwindigkeit 120 ccm pro Minute.

| Substanz                          | Zerteilungsverhältnis | Ausbeute in % des erreichbaren Gleichgewichts |
|-----------------------------------|-----------------------|---|
| 2. Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8,5                   | 42,2  |
| 4. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (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 hochoverhitzte Oxyd (3) trotz feinerer Verteilung eine wesentlich schlechtere Ausbeute als das käufliche (2). Nach dem ersten Versuch der Versuchsreihe mit dem feinsten Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zur Verfügung stand, dieser dritte Teil aber einen relativ größeren Wert im Sulfurimeter gibt, als bei der Bestimmung von 3 g. Eine Vergleichskontrolle 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1, S. 24) | 27,2                  | 0,35 | 77,5                 |
| » (2, » »)                                | 8,5                   | 1,0  | 42,2                 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (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 SO<sub>2</sub> 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.

### III. Adsorption und Oberflächenbestimmung.

Viel empfindlicher gegen die Oberflächenänderung als die Korngröße ist die Äußerung der Oberfläche, die Adsorption. Alle Körper zeigen die Eigenschaft, Gase, sowie gelöste Stoffe an ihrer Oberfläche zu adsorbieren, ungeachtet ihrer chemischen Zusammensetzung, lediglich durch Erniedrigung ihrer Oberflächenspannung gegen die Lösung. Sie ändern bei Lösungen die Konzentration, bei Gasen deren Druck in einer Gesetzmäßigkeit, die es wahrscheinlich macht, daß die beobachteten Gleichgewichte durch einen rein physikalischen Prozeß, eben die Adsorption, verursacht, lediglich von den Eigenschaften der Oberfläche, nicht von denen des Gesamtvolumens abhängig sind, welches u. a. maßgebend für eine Lösung ist. H. Freundlich<sup>1)</sup> hat dies Gebiet in neuester Zeit eingehend bearbeitet und die rein physikalische Natur der Adsorptionsercheinungen hervorgehoben, auf Grund von Untersuchungen mit Kohle, Seide, Wolle und Baumwolle als Unterlagen, mit organischen Säuren besonders und Farbstoffen als adsorbierte Substanzen.

Sind danach die beobachteten Erscheinungen rein physikalischer Natur, also weitgehend unabhängig von individuellen Beziehungen zwischen Substrat und den adsorbierten Stoffen, so mußte auf Grund differierender Adsorptionsgrößen für verschiedene Substrate ein vergleichbarer Ausdruck für ihre Oberflächen auffindbar sein. Dieser neue Weg zur Bestimmung von Oberflächengrößen sollte als Folgerung aus der Adsorptionsgleichung zur Oberflächenbestimmung der in Frage kommenden Kontaktsubstanzen dienen.

Mit dieser Möglichkeit wäre ein Weg eröffnet, einesteils ein Maß der katalytisch wirksamen Oberfläche verschiedener Kontaktsubstanzen zu finden, und ferner durch Untersuchung der katalytischen Aktionsfähigkeit von Körpern gleicher Oberflächengröße die Frage nach speziellen Eigenschaften der Katalysatoren zu beantworten; andererseits wäre eine Deutung des Kontaktprozesses als Adsorptionsercheinung der Gase am Katalysator wahrscheinlich gemacht für den Fall, daß verschiedene Substrate bei Adsorption und Katalyse gleiche Reihenfolge besitzen. Zeigen die Adsorptionsversuche spezielle Einflüsse der Unterlage auf das Adsorbens, wäre also eine reine Oberflächenwirkung ausgeschlossen, so können solche Versuche natürlich keinen Aufschluß geben über die Zerteilung, und der Nutzen einer

<sup>1)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. **57**, 385 (1907). Derselbe und Losev, ebenda **59**, 284 (1907).

solchen gleichzeitig mit speziellen Eigenschaften verquickten Deutung der Oberflächenwirkung für die Katalyse wäre hinfällig.

Freundlich<sup>1)</sup> sagt in der Zusammenfassung seiner Ergebnisse: »Die Adsorption ist von der Natur des festen adsorbierenden Stoffes (von sekundären Einflüssen abgesehen, und sofern es sich nicht um ausgesprochen quellbare Stoffe handelt) unabhängig. Denn die Reihenfolge, in der die organischen Säuren von Seide adsorbiert werden (Appleyard und Walker) ist praktisch die gleiche wie bei der Kohle.«

Die gleiche Reihenfolge der Adsorption bei allen Unterlagen wie bei der Kohle, d. h. die Deutung der beobachteten Adsorption als reine Oberflächeneinwirkung von gelöster Substanz auf die Unterlage ist in der Tat die Vorbedingung für die Benutzung der Adsorptionsgrößen zu Vergleichsmaßen der Oberflächen verschiedenster Substanzen. Ein Adsorptionswert für irgend eine bestimmte Substanz gegen die verschiedensten Unterlagen kann dann, wenn er unabhängig von ihnen ist, als Vergleichszahl dienen.

Der bekannte Exponentialausdruck  $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}}$  wird zahlenmäßigen Ausdruck gestatten.  $x$  ist die adsorbierte Menge einer Substanz in beliebiger Zählung,  $m$  ist das Gewicht der Unterlage proportional der Oberfläche derselben in  $g$ ,  $c$  ist die Endkonzentration der Lösung in derselben Zählung wie  $x$  ( $\%$  oder Mole)  $p$  und  $\beta$  sind Konstanten, nach Freundlich nur abhängig vom gelösten Stoff und der Temperatur,  $p$  auch unabhängig von der Unterlage. Für  $\beta$  kann diese Unabhängigkeit von der Unterlage natürlich nicht gelten. Denn es bedeutet  $\beta$  den  $\frac{x}{m}$ -Wert, d. i. die adsorbierte Menge pro Gewichtseinheit der Unterlage, für die Endkonzentration 1, wie aus der Gleichung leicht hervorgeht,  $\frac{1}{p}$  die logarithmische Adsorptionsänderung mit der logarithmischen Änderung der Konzentration. In dieser Formel ist  $c$ , die Endkonzentration, unbequem für die Rechnung sowie für das Experiment, da vergleichbare  $\frac{x}{m}$ -Werte ein gleiches  $c$  erfordern, das praktisch kaum erreicht werden kann. Es wurde daher derjenigen Form der Gleichung der Vorzug gegeben, welche mit der Anfangskonzentration rechnet, und die Freundlich in seiner späteren Arbeit mit Losev ausschließlich anwendet.

$$\lambda = \alpha \left( \frac{a}{v} \right)^{-\frac{1}{n}},$$

<sup>1)</sup> l. c. S. 467.

darin bedeutet  $\lambda$  eine Konstante, abhängig (bei konstanter Temperatur) von  $\frac{a}{v}$ , der Konzentration zu Beginn der Reaktion;  $\alpha$  wird gleich  $\beta$  des vorigen Ausdrucks, d. h. es ist der  $\lambda$ -Wert für  $\frac{a}{v} = 1$ ; und  $\frac{1}{n} = 1 - \frac{1}{p}$ ; logarithmiert man die Gleichung, so erhält man

$$\log \lambda = \log \alpha - \frac{1}{n} \cdot \log \frac{a}{v},$$

die Gleichung einer Geraden, deren Richtungskonstante  $\frac{1}{n}$  ist, und deren einer Punkt für  $\frac{a}{v} = 1$  durch den experimentell zu ermittelnden  $\lambda$ -Wert für diese Konzentration bestimmt wird <sup>1)</sup>.

$\lambda$  findet man unabhängig von der Menge der verwendeten Substanz aus der Freundlichschen Gleichung  $\lambda = \frac{v}{m} \cdot \ln \frac{a}{a-x}$ , worin  $v$  = Volumen in ccm,  $m$  = Substanzmenge in g,  $a$  = Millimole oder Milligramm zu Anfang,  $a-x$  Millimole oder Milligramm am Ende der Reaktion bedeuten. Bei gleichbleibendem  $\frac{1}{n}$  ist jeder beliebige  $\lambda$ -Wert für ein bestimmtes  $\frac{a}{v}$  ein vergleichbarer Ausdruck für die Adsorptionsgröße.

Wählt man  $\frac{a}{v} = 1$ , so erhält man die  $\lambda$ -Werte direkt als Maßzahlen für die Adsorptionen und damit ein Vergleichsmaß für die Oberflächen.

Wenn nun die Reihenfolge, in der ein Stoff von den verschiedenen Unterlagen adsorbiert wird, für wechselnde Konzentrationen die gleiche ist, so folgt daraus schon, daß die Richtungskonstanten — das sind die  $\frac{1}{n}$ -Werte — der Graden der logarithmierten Adsorptionsgleichung dieselben sind, die Graden daher parallel laufen. Andernfalls, bei schneidenden Graden, wird das Verhältnis der  $\lambda$ -Werte für wechselnde Konzentrationen nicht dasselbe sein können; ein Vergleich, der eine bestimmte Reihenfolge ergibt, ist also ausgeschlossen. Für Kohle, Seide, Baumwolle und Wolle ist die Gleichheit annähernd vor-

<sup>1)</sup> Hierzu sei bemerkt, daß für die Benutzung dieser Formel von der Freundlichschen Anschauung ausgegangen wurde, daß der Wert für  $\frac{1}{n}$  nahezu gleich  $\frac{1}{2}$  ist. Mit jeder, insbesondere einer wesentlichen Abweichung, wie sie bei den folgenden Versuchen festgestellt wurde, vermindert sich in dessen ihre Berechtigung, wie aus ihrer Ableitung erhellt.

handen. Die geringen Abweichungen wurden mit Freundlich als unwesentlich vernachlässigt. Für irgend eine organische Säure oder einen Farbstoff ist daher bei ein- und derselben Temperatur der Wert von  $\frac{1}{n}$ , der nur abhängig ist von dem gelösten Stoff, konstant für die verschiedensten Unterlagen. Auf diesen Überlegungen fußend, bestimmte ich die Adsorptionsgröße von verschiedenen Substanzen, die zu den Kontaktversuchen gedient hatten.

Die Arbeitsmethode war dabei genau die von Freundlich<sup>1)</sup> beschriebene. Eine abgewogene Menge der Substanz, etwa  $\frac{1}{2}$ —2 g, von Platinmohr seines großen spezifischen Gewichtes wegen, ca. 7 g, wurde mit Säure (100 ccm) bestimmter Konzentration im Thermostaten ca. 1 Minute geschüttelt, nach  $\frac{1}{2}$  Stunde nochmals durchgeschüttelt, im Thermostaten absetzen gelassen und eine durch Watte filtrierte Probe titriert. Die Berechnung der  $\lambda$ -Werte geschah nach der oben genannten Formel,

$\lambda = \frac{v}{m} \cdot \ln \frac{a}{a-x}$ , wobei die Konzentration in Millimolen pro ccm gerechnet wurden. Es ergab sich für eine 0,2822-molare Essigsäure folgende Reihe von  $\lambda$ -Werten:

| Nr. | Substanz  | 1         | 2                         | 3     |
|-----|---|-----------|---------------------------|-------|
|     |   | $\lambda$ | Spez. Zerteilungs-Volumen |       |
| 1   | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aus Amm. Bichromat . . . . .   | 2,04      | 5,33                      | 0,384 |
| 2   | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> käuflich . . . . .             | 0,35      | 1,67                      | 0,21  |
| 3   | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aus Amm.-Bichromat, hocheh.    | 0,00      | 2,83                      | —     |
| 4   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> käuflich, rot . . . . .        | 3,43      | 1,71                      | 2,00  |
| 5   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> erh. v. d. Gebläse, braunrot . | 1,30      | —                         | —     |
| 6   | ThO <sub>2</sub> porös, nicht erhitzt . . . . .               | 0,22      | —                         | —     |
| 7   | CeO <sub>2</sub> nicht erhitzt . . . . .                      | 0,44      | —                         | —     |
| 8   | Pt-Mohr . . . . .   | 0,207     | 1,02                      | 0,203 |
| 9   | Pt-Mohr, erhitzt . . . . .                                    | 0,28      | —                         | —     |
| 10  | Ir-Mohr . . . . .   | 0,08      | 0,71                      | 0,113 |
| 11  | Tierkohle . . . . .   | 3,90      | —                         | —     |

Es ist jedoch nicht angängig, diese Werte für  $\lambda$  als Maß der Größenordnung der entsprechenden Oberflächen mit einander zu vergleichen, da sie aus einer Formel errechnet sind, die nur das Gewicht

<sup>1)</sup> l. c. S. 387.

der Substanz enthält, deren Zerteilung aber unberücksichtigt bleibt. Dazu muß vielmehr der Adsorptionswert  $\lambda$  auf die Einheit des Kornvolumens bezogen werden, für das ich in erster Annäherung den im Sulfurimeter eingenommenen Raum benutzte — das spezifische Zerteilungsvolumen. — Man muß daher  $\lambda$  mit der Anzahl  $g$  multiplizieren, die 1 cm im Sulfurimeter einnehmen, also mit dem reziproken Wert des spezifischen Zerteilungsvolumens. Führt man diese kleine Rechnung bei den verschiedenen Substanzen aus, so erhält man die in der Rubrik 3 der Tabelle auf S. 31 verzeichneten Werte als Maß der Oberflächengröße der benutzten Katalysatoren. Ein Vergleich der gefundenen Kontaktwirkungen mit diesen Werten lehrt, daß die Ausbeuten des Chromoxydes nach Versuch 4 auf S. 25

|                             |     |       |                                 |   |   |
|-----------------------------|-----|-------|---------------------------------|---|---|
| für $\text{Cr}_2\text{O}_3$ | (1) | 85,5% | des erreichbaren Gleichgewichts |   |   |
| »                           | »   | (2)   | 42,2%                           | » | » |
| »                           | »   | (3)   | nur 16,0%                       | » | » |

in gutem Reihenfolgeverhältnis mit den gefundenen Oberflächengrößen 0,384, 0,21 und 0,00 stehen.

Wesentlich anders allerdings fällt ein Vergleich der Werte für chemisch verschiedene Substanzen aus, z. B. Eisenoxyd (4) und Chromoxyd (1), welche, in zerteilungsäquivalenten Mengen angewendet, 61,0% und 77,5% Ausbeute ergeben hatten, während ihre Oberflächen im Verhältnis 2 : 0,38 stehen. Und während ferner Platinmohr von gleicher Oberflächenordnung ist wie das Chromoxyd (2) — 0,203 gegen 0,21 — differiert die katalytische Wirkung außerordentlich: 87,5% (nach Versuch 5) S. 26, gegen 42,2% (nach Versuch 4) S. 25, wobei noch zu bemerken ist, daß die vom Platinmohr bei diesem Versuch angewandte Menge, 0,65 g für einen Vergleich mit 1 g Chromoxyd (2), viel zu niedrig ist, bei zerteilungsäquivalenten Mengen (4:1) also der Vergleich noch ungünstiger ausfallen muß.

Da bei den anderen Kontaktmaterialien die Werte zu gering waren, um eine weitere Betrachtung dieser Art mit Erfolg durchführen zu können, wurde zunächst versucht, mit Hilfe einer anderen Säure, die stärker adsorbiert wird als Essigsäure, der Benzoesäure, höhere und damit analytisch sicherere Werte für die Oberflächengrößen zu erzielen. Benzoesäure der gleichen Konzentration wie Essigsäure wird nach Freundlich<sup>1)</sup> zehnmal so stark durch Kohle adsorbiert als jene. Es war also ein gleiches Verhalten gegen andere Unterlagen zu erwarten. Aber obschon Parallelversuche mit Benzoesäure und Kohle das Freundlichsche Ergebnis bestätigten, und auch Eisenoxyd er-

<sup>1)</sup> l. c. S. 421.

heblich bessere Werte ergab ( $\lambda$ -Benzoessäure = 29,4;  $\lambda$ -Essigsäure = 3,43 für rotes Eisenoxyd; und  $\lambda$ -Benzoessäure = 10,4,  $\lambda$ -Essigsäure 1,3 für erhitztes Eisenoxyd), blieb die erwartete Erhöhung der  $\lambda$ -Werte beim Chromoxyd (1) völlig aus. Benzoessäure ergab einen  $\lambda$ -Wert von 2,68, während Essigsäure 2,04 ergeben hatte. Beim Platinmohr (3 g) endlich war die Adsorption von Benzoessäure im Gegensatz zu der bei Essigsäure = 0.

Das Ergebnis dieser Versuche ist die Erkenntnis, daß der entwickelte Begriff der Oberflächenordnung im allgemeinen kein Maß für die Unterschiede der Kontaktwirkung verschiedener Substanzen darstellt. Die Ursache hierfür kann einerseits darin zu suchen sein, daß die Oberfläche der Kontaktsubstanzen in ihrer katalytischen Äußerung nur beschränkt und nicht ausschließlich von Bedeutung ist. Andererseits aber ist es möglich, daß die den Adsorptionsversuchen zugrunde liegende Voraussetzung — die Unabhängigkeit der Adsorptionsänderung mit der Konzentration von der Unterlage bei gleichbleibendem Adsorbens — keine allgemeine Gültigkeit hat, daß also eine spezifische Wirkung des Substrates neben seiner Oberflächenwirkung Platz greift.

Daß es sich dabei nicht um Reaktionsverzögerung, also unvollständigen Vorgang handelt, sondern daß auch hier wirkliche Gleichgewichte vorliegen, wurde durch folgende Versuche nachgewiesen:

|   | a     | $\frac{a-x}{n}$<br>Millimole<br>im ccm |
|---|-------|--|
| Kohle, 1 g + 100 ccm 0,1411 Mol. Essigsäure                         | 14,11 | 13,51                                  |
| » 1 » + 50 » 0,2822 » »   |       |  |
| nach 2 Stdn. + 50 ccm Wasser . .                                    | 14,11 | 13,50                                  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 g + 100 ccm 0,1411 Mol. Essigsäure | 14,11 | 12,56                                  |
| » 1 » + 50 » 0,2822 » »   |       |  |
| nach 2 Stdn. + 50 ccm Wasser . .                                    | 14,11 | 12,56                                  |

Es war mithin in Anbetracht der nur sehr beschränkten Zahl experimentell geprüfter Substrate näher zu untersuchen, ob die Werte, für  $\frac{1}{n}$  in der Adsorptionsformel, also die oben besprochene Änderung der logarithmierten Adsorption mit der logarithmierten Konzentration in der Tat für verschiedene Unterlagen bei derselben Säure dieselbe ist, es somit zulässig ist, Adsorptionswerte an Hand der bekannten Gleichung als relatives Maß der Oberfläche überhaupt zu benutzen.

Dazu wurde die Adsorption von Essigsäure variierender Konzentration gegen Kohle wechselnder Beschaffenheit, sowie gegen Eisenoxyd in gleicher Weise bestimmt. Die von mir benutzte Kohle war

von E. Merk Darmstadt bezogen als Carbo animal. puriss. pro analysi und war vor den Versuchen im Dampfschrank getrocknet worden. Mit dieser wurden Versuche in genau gleicher Weise wie von Freundlich angestellt und sodann aus den Daten die Werte für  $\frac{1}{n}$  und  $\alpha$  graphisch intrapoliert<sup>1)</sup>.

## Kohle gegen Essigsäure:

| Substanz<br>g | v<br>ccm | $\frac{a}{v}$ | a     | a-x   | $\lambda$ | Mittel |
|---------------|----------|---------------|-------|-------|-----------|--------|
| 0,643         | 50       | 0,2822        | 14,11 | 13,45 | 3,743     |        |
| 0,666         | 50       | 0,2822        | 14,11 | 13,54 | 3,078     | 3,411  |
| 0,615         | 50       | 0,11288       | 5,644 | 5,371 | 4,025     |        |
| 0,626         | 50       | 0,11288       | 5,644 | 5,381 | 3,808     | 3,916  |
| 0,933         | 50       | 0,08466       | 4,233 | 3,915 | 4,172     |        |
| 0,701         | 50       | 0,08466       | 4,233 | 3,972 | 4,534     | 4,353  |
| 0,669         | 50       | 0,05644       | 2,822 | 2,631 | 5,234     |        |
| 0,688         | 50       | 0,05644       | 2,822 | 2,628 | 5,156     | 5,195  |
| 0,607         | 50       | 0,04233       | 2,117 | 1,972 | 5,843     |        |
| 0,804         | 50       | 0,04233       | 2,117 | 1,922 | 5,030     | 5,937  |

Durch Intrapolation findet man:

$$\alpha = 2,239; \frac{1}{n} = 0,318.$$

Freundlich findet<sup>2)</sup> für

$$\alpha = 2,999; \frac{1}{n} = 0,526.$$

<sup>1)</sup> Die Intrapulationsmethode ist bei Freundlich (l. c. S. 391, Fußnote) genau beschrieben. Sie beruht darauf, daß die logarithmierte Adsorptionsgleichung:

$$\log \lambda = \log \alpha - \frac{1}{n} \log \frac{a}{v}$$

die Gleichung einer Geraden darstellt, in der  $\frac{1}{n}$  den tang. des Neigungswinkels gegen die Abszisse  $\left(\log \frac{a}{v}\right)$ , und  $\log \alpha$  das von der Geraden auf der Ordinate ( $\log \lambda$ ) abgeschnittene Stück bedeutet.

<sup>2)</sup> Auch Freundlich findet bereits (l. c. S. 421) für verschiedene Kohlearten wechselnde  $\lambda$ -Werte bei gleicher Konzentration. Diese können natürlich bedingt sein durch den mit der Oberflächengröße wechselnden Wert von  $\alpha$ . Der Wert für  $\frac{1}{n}$  aber ist von Freundlich aus den Adsorptionen für diese verschiedenen Kohlearten nicht bestimmt worden.

Ich erhielt also eine andere Richtungskonstante für Kohle als Freundlich.

Essigsäure gegen Eisenoxyd<sup>1)</sup>.

| Substanz<br>g | v<br>ccm | $\frac{a}{v}$ | a     | a-x   | $\lambda$ | Mittel |
|---------------|----------|---------------|-------|-------|-----------|--------|
| 3,277         | 50       | 0,2822        | 14,11 | 12,71 | 1,591     | 1,46   |
| 2,418         | 50       | 0,2822        | 14,11 | 13,23 | 1,327     |        |
| 2,543         | 50       | 0,11288       | 5,644 | 4,789 | 3,229     | 3,428  |
| 2,816         | 50       | 0,11288       | 5,644 | 4,602 | 3,627     |        |
| 2,467         | 50       | 0,08466       | 4,233 | 3,352 | 4,729     | 5,11   |
| 3,221         | 50       | 0,08466       | 4,233 | 2,973 | 5,489     |        |
| 2,471         | 50       | 0,05644       | 2,822 | 1,938 | 7,602     | 7,65   |
| 2,544         | 50       | 0,05644       | 2,822 | 1,907 | 7,698     |        |
| 2,383         | 50       | 0,04233       | 2,117 | 1,275 | 10,62     | 10,45  |
| 2,281         | 50       | 0,04233       | 2,117 | 1,310 | 10,28     |        |

Durch Intrapolation wurden die Werte erhalten:

$$a = 0,3548; \frac{1}{n} = 1,04.$$

Diese Grade hat eine ganz andere Richtung und zeigt einen Neigungswinkel von nahezu 45°, d. h. die Änderung der Adsorptionsgröße  $\lambda$  erfolgt direkt proportional der Anfangskonzentration (vergl. dazu Anm. 3 S. 38). Ähnlich gestalteten sich die Verhältnisse bei Verwendung einer anderen Säure der Fettsäurereihe, der Buttersäure.

Buttersäure gegen Kohle:

| Substanz<br>g | v<br>ccm | $\frac{a}{v}$ | a     | a-x   | $\lambda$ | Mittel |
|---------------|----------|---------------|-------|-------|-----------|--------|
| 0,903         | 50       | 0,2196        | 10,98 | 9,783 | 6,40      | 6,14   |
| 0,550         | 50       | 0,2196        | 10,98 | 10,29 | 5,882     |        |
| 0,635         | 50       | 0,1436        | 7,180 | 6,527 | 7,39      | 7,40   |
| 0,577         | 50       | 0,1436        | 7,180 | 6,592 | 7,40      |        |
| 0,688         | 50       | 0,0986        | 4,930 | 4,353 | 9,036     | 8,92   |
| 0,876         | 50       | 0,0986        | 4,930 | 4,226 | 8,79      |        |
| 0,694         | 50       | 0,0770        | 3,850 | 3,329 | 10,34     | 10,75  |
| 0,660         | 50       | 0,0770        | 3,850 | 3,322 | 11,16     |        |
| 0,567         | 50       | 0,04254       | 2,127 | 1,855 | 12,08     | 12,40  |
| 0,735         | 50       | 0,04254       | 2,127 | 1,761 | 12,71     |        |

<sup>1)</sup> Das Eisenoxyd war vor dem Gebläse hoch erhitzt worden, zählte also nicht zu den quellbaren Substanzen, die nach Freundlich (l. c. S. 467) von dem Gültigkeitsbereich der Formel ausgeschlossen sind; dies hatten auch Versuche bestätigt, nach denen das erhitzte Eisenoxyd auch bei längerer Berührung mit Wasser kein Hydroxyd gab.

Daraus ergibt sich  $\alpha = 2,818$ ;  $\frac{1}{n} = 0,457$ . Freundlich fand für seine Kohle  $\alpha = 4,977$ , aber auch seine Richtungskonstante ist verschieden, nämlich  $\frac{1}{n} = 0,699$ .

## Buttersäure gegen Eisenoxyd:

| Substanz<br>g | v<br>ccm | $\frac{a}{v}$ | a     | a-x   | $\lambda$ | Mittel |
|---------------|----------|---------------|-------|-------|-----------|--------|
| 2,760         | 50       | 0,2196        | 10,98 | 9,804 | 2,056     |        |
| 2,610         | 50       | 0,2196        | 10,98 | 9,840 | 2,104     | 2,08   |
| 2,395         | 50       | 0,1436        | 7,18  | 6,179 | 3,134     |        |
| 2,288         | 50       | 0,1436        | 7,18  | 6,292 | 2,834     | 2,984  |
| 2,410         | 50       | 0,0986        | 4,930 | 3,906 | 4,827     |        |
| 2,686         | 50       | 0,0986        | 4,930 | 3,818 | 4,757     | 4,792  |
| 2,569         | 50       | 0,0770        | 3,850 | 2,808 | 6,155     |        |
| 2,541         | 50       | 0,0770        | 3,850 | 2,827 | 6,080     | 6,118  |
| 2,227         | 50       | 0,04254       | 2,127 | 1,282 | 11,36     |        |
| 2,546         | 50       | 0,04254       | 2,127 | 1,230 | 10,75     | 11,05  |

Daraus  $\alpha = 0,569$  und  $\frac{1}{n} = 0,945$ .

Es wurden somit als Werte von  $\frac{1}{n}$  gefunden:

|                                    |                        |
|------------------------------------|------------------------|
| bei Kohle (Freundlich)             | 0,526                  |
| » » (Pl)                           | 0,318                  |
| » Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> » | 1,04 für Essigsäure    |
| » Kohle (Freundlich)               | 0,699                  |
| » » (Pl)                           | 0,457                  |
| » Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> » | 0,945 für Buttersäure. |

Es hat danach die Essigsäure sowie die Buttersäure einen anderen Wert für  $\frac{1}{n}$  je nach der verwendeten Unterlage, und wenn man diese Beispiele als Ausnahme nicht zu begründen vermag, wird man die Änderung der Adsorption mit der Konzentration nicht mehr lediglich als eine Konstante der adsorbierten Substanz betrachten dürfen. Ein Vergleich der  $\alpha$ -Werte, resp. der  $\lambda$ -Werte für gleichbleibende Konzentration zur Bestimmung der relativen Oberflächengröße verschiedener Substanzen aus ihren Adsorptionen ist aber jedenfalls ausgeschlossen, so lange eine scharfe Abgrenzung gegen Ausnahmen nicht möglich ist.

Zwei Schwierigkeiten experimenteller Art seien nebenbei erwähnt. Erstens war das rote feinverteilte Eisenoxyd durch Watte überhaupt nicht, durch gute Filter nur unvollkommen klar zu filtrieren. Bei den Versuchen mit Essigsäure wurde deshalb teils die trübe Lösung titriert, was bei Phenolphthalein als Indicator den Umschlag in rot recht schwer erkennbar macht, teils die kleinen Mengen kolloidalen Eisenoxyds im Filtrat mit Natriumacetat ausgeflockt. Die auf beide Arten gefundenen Werte stimmten aber gut überein, wenn man das Acetat hinzusetzte, sobald die Lösung einmal filtriert, also von der Hauptmenge Eisenoxyd getrennt war. Die Methode versagte aber, weil die Adsorption dann merkwürdigerweise völlig ausblieb, wenn das Acetat vor dem Filtrieren zugesetzt wurde. Derselbe Versuch wurde beim Chromoxyd angestellt, obschon die Lösung hier gut zu filtrieren war. Auch hier blieb die Adsorption aus, sobald Acetat hinzugefügt wurde. Diese sonderbare Erscheinung ist nicht in Einklang mit dem von Freundlich aufgestellten Satz, wonach die Adsorption mit steigender Dissoziation geringer wird; denn Acetat verringert ja die Dissoziation der Essigsäure.

Eine andere Schwierigkeit bestand darin, Chromoxyd chromatfrei zu erhalten, denn beim Erhitzen von Ammoniumbichromat bleiben immer Teilchen von schwarzem Chromdioxyd in der Substanz, die nur durch starkes Glühen zersetzt werden können. Da aber dadurch das Oxyd an wirksamer Oberfläche erheblich verliert (die Adsorption hört ganz auf), so wurde das Chromoxyd längere Zeit im Wasserstoffstrom bei mittleren Temperaturen (600—650°) geglüht und darauf durch Parallelversuche mit reinem destilliertem Wasser der jeweilige Chromsäuregehalt bestimmt, der bei den Versuchen in Abzug gebracht werden mußte.

Die sonderbare Erscheinung, daß Substanzen trotz feiner Verteilung, wie sie dem aus Ammoniumbichromat hergestellten Chromoxyd zukommt, wenig oder gar nicht adsorbieren, während scheinbar viel gröbere, wie ein Eisenoxyd, welches vor dem Gebläse erhitzt war, und Kohle recht erhebliche Mengen aus Lösungen aufnehmen, gab Veranlassung, mit einer Substanz ganz außerordentlich feiner Verteilung Adsorptionsversuche anzustellen, nämlich mit Zinndioxyd, wie es zu Emailierzwecken dient, und durch besonders feine Verstäubung geschmolzener Metalle hergestellt wird mit nachfolgender Oxydation durch Einblasen in eine Gebläseflamme. Selbst größere Mengen, bis 20 g, nahmen nachweisbare Mengen von Essigsäure oder Benzoesäure nicht auf. Auch adsorbierte das negative  $\text{SnO}_2$  keine nachweisbaren Mengen von Ammoniak, welches bekanntlich von Kohle gut, von Eisenoxyd hingegen, wie ich fand, ebenfalls nicht aufgenommen wird.

Kohle und Zinnoxid setzen sich als feinste Teilchen nur sehr langsam ab, und da die Adsorptionserscheinungen nur durch diese hervorgerufen werden, ließ ich eine Probe  $\text{SnO}_2$  mit Säure 10 Tage stehen, damit sie klar wurde, und titrierte sodann erst. Aber weder hier, noch in einer schon nach einigen Stunden titrierten milchigtrüben Lösung wurde Adsorption wahrgenommen. Eisenoxyd setzte sich zwar rasch und gut ab, adsorbierte aber, wie erwähnt, ebenfalls nichts.

Der Exponent  $\frac{1}{n}$  der Anfangskonzentration von Essigsäure und Buttersäure beträgt für Eisenoxyd annähernd 1, so daß der Exponent der Endkonzentration  $\frac{1}{p} = 1 - \frac{1}{n}$  in der Gleichung:

$$\frac{x}{m} = \beta c^p$$

0 wird, d. h., daß die Adsorption pro Mengeneinheit unabhängig von der Konzentrationsänderung konstant ist, daß Erhöhung oder Erniedrigung der Endkonzentration von Essigsäure oder Buttersäure ohne Einfluß auf die von Eisenoxyd adsorbierte Menge bleibt<sup>1)</sup>.

Ähnliche Unabhängigkeit von der Konzentration oder doch nahezu Unabhängigkeit zeigt nach Freundlich die Adsorption der Mandelsäure und alkoholischen Pikrinsäure durch Kohle ( $\frac{1}{n} = 0,86$  und  $0,82$ ) sowie die mancher Farbstoffe durch Seide, Wolle und Kohle ( $\frac{1}{n} = 0,8$  und höher<sup>2)</sup>). Desgleichen geben die jüngst von Grand und Pelet<sup>3)</sup> gefundenen Adsorptionswerte von Farbstoffen wechselnder Konzentration durch mineralische Substanzen, wie sie sich in ihrer Tabelle 7, S. 46 angegebenen Ortes darstellen, für die Adsorption von Methylenblau durch Kieselsäure (gefällt, kalziniert oder als Kieselgur), sowie wasserhaltige Tonerde und ebenso durch Kohle und Wolle für  $\frac{1}{n}$  den Wert 1<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Dies kann natürlich nur innerhalb der Genauigkeit der Methode und der benutzten Konzentrationen Geltung haben, da sonst bei durchgehender Gültigkeit das Charakteristikum einer chemischen Verbindung vorliegen würde.

<sup>2)</sup> Freundlich und Losev, l. c.

<sup>3)</sup> Ztschr. für Chem. und Industrie der Kolloide 2, 41, [1907].

<sup>4)</sup> Da die Verfasser in ihrer Tabelle 10 (l. c. S. 48) wesentlich andere Werte für  $\beta$  und  $\frac{1}{p} (= 1 - \frac{1}{n})$  errechnen, dadurch daß sie in der Formel

$$\frac{x}{m} = \beta c^p$$

für  $c$ , die Endkonzentration, irrtümlich nur die Anzahl mg einsetzen, ohne

| Methylenblau                     | Konzentrationen in g im Ltr. |       |       |      |      |      |      |               |          |
|----------------------------------|------------------------------|-------|-------|------|------|------|------|---------------|----------|
|                                  | $\lambda$ -Werte für         | 0,5   | 1     | 2    | 3    | 4    | 5    | $\frac{1}{n}$ | $\alpha$ |
| SiO <sub>2</sub> , gefällt, rein |                              | 206,8 | 120   | 57,0 | 37,2 | 27,0 | 21,5 | 1,025         | 120      |
| SiO <sub>2</sub> , kalziniert    |                              | 130,8 | 81,6  | 43,4 | 29,4 | 21,6 | 18,4 | 0,91          | 78,0     |
| Kieselgur                        |                              | 40,5  | 18,8  | 8,9  | 6,0  | 4,6  | 3,6  | 1,09          | 18,6     |
| Koalin, H <sub>2</sub> O-haltig  |                              | 33,1  | 14,9  | 7,4  | 5,6  | 3,9  | 3,4  | 0,98          | 14,9     |
| Tierkohle                        |                              | —     | 130,9 | 61,2 | —    | 28,6 | 24,1 | 1,0           | 121,6    |
| Wolle                            |                              | 89,3  | 42,1  | 22,4 | —    | 11,6 | —    | 0,99          | 42,13    |

| Krystallponceau | Konzentrationen in g im Ltr. |      |      |      |      |      |               |          |
|-----------------|------------------------------|------|------|------|------|------|---------------|----------|
|                 | $\lambda$ -Werte für         | 1    | 2,5  | 3,5  | 5    | 7    | $\frac{1}{n}$ | $\alpha$ |
| Kohle           |                              | 85,8 | 29,6 | 23,3 | 16,0 | 12,1 | 1,18          | 85,7     |

Nebenbei sei bemerkt, daß der Vergleich der  $\lambda$ -Werte verschiedener Unterlagen für die Konzentration 1, also der  $\alpha$ -Werte der variierten zu adsorbierenden Substanz, wie ihn Freundlich und Losev<sup>1)</sup> ausführen, nur dann das gleiche Verhältnis ergeben kann, welches sie feststellen, wenn die Oberflächenbeschaffenheit ein und derselben Unterlage jeweils unverändert bleibt, so daß, wie zu erwarten stand, das von Grand und Pelet gefundene Verhältnis der  $\alpha$ -Werte eines Farbstoffs für zwei Unterlagen ein anderes ist, als das von Freundlich und Losev für die stofflich gleichen Substrate gefundene.

$$\begin{array}{l}
 \alpha \frac{(\text{Kohle})}{(\text{Wolle})} \text{ Methylenblau} \quad \frac{121,6}{43,65} = 2,79 \\
 \alpha \frac{(\text{Kohle})}{(\text{Wolle})} \text{ Krystallponceau} \quad \frac{85,78}{1,91} = 46,0 \\
 \alpha \frac{(\text{Kohle})}{(\text{Wolle})} \text{ Krystallviolett} \quad = 8,12 \\
 \alpha \frac{(\text{Kohle})}{(\text{Wolle})} \text{ Patentblau} \quad = 9,92
 \end{array}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Grand und} \\ \text{Pelet} \\ \text{Freundlich} \\ \text{und Losev.} \end{array}$$

das Volumen zu berücksichtigen, so seien die Grundlagen meiner Berechnung mit den Werten von  $\lambda$ ,  $\alpha$  und  $\frac{1}{n}$  nebenstehend wiedergegeben.

<sup>1)</sup> l. c. S. 294.

Für andere Konzentrationen des Adsorbens wird aber außerdem noch die Verschiedenheit der Werte des Exponenten in Betracht kommen können, wodurch ein Vergleich der  $\alpha$ -Werte natürlich ganz unmöglich wird.

#### Schlußbetrachtungen.

Als Exponentialwerte der Konzentrationsfunktion  $\frac{1}{p}$ , mit welcher sich die Adsorption ändert, sind alle Werte bisher gefunden worden, von 0 an, entsprechend gänzlicher Einflußlosigkeit der Konzentration auf die Adsorption, lückenlos bis zum Werte 1 einiger organischer Salze<sup>1)</sup>, welcher die Adsorption als feste Lösung charakterisiert, da sie dem Henryschen Gesetz für Lösungen folgt. Dazu kommt, daß mit der Temperaturerhöhung der Exponent ansteigt, abnorm rasch für Kohle-Essigsäure, wo er bei 0° 0,45, bei 50° 0,61, bei 94° bereits 0,82 beträgt<sup>2)</sup>, nahezu also dem Henryschen Gesetz entspricht; ferner, daß für kleine Konzentrationen der Wert für  $\frac{1}{p}$  in der Tat wächst, wenn auch der Einfluß der Konzentration nicht gar groß ist, so daß er innerhalb gewisser Grenzen konstant erscheint, unterhalb deren er aber schwillt, oberhalb deren er sich aber vermindert. Nach alledem, der nur beschränkten Konstanz des Wertes für  $\frac{1}{p}$ , seinem Wachsen mit abnehmender Konzentration und steigender Temperatur, das in manchen Fällen den Wert 1 erreicht, entsprechend der Forderung des Henryschen Satzes, seinem lückenlosen Wechsel von 1 bis 0, und vor allem seiner Abhängigkeit vom Substrate ist der Schluß berechtigt, daß die Adsorptionsvorgänge nur feste Lösungen in der Oberflächenschicht sind, in Geschwindigkeit der Einstellung und im Gleichgewicht beeinflußt durch die Oberflächenenergie<sup>3)</sup>.

Das beobachtete Gleichgewicht bei Adsorptionen kann als sogenanntes falsches Gleichgewicht gedeutet werden, als praktisch unendlich große Reaktionsverzögerung, bedingt durch den Unterschied außerordentlich feiner Verteilung der äußeren Oberfläche gegenüber der darunter befindlichen gröberen, wozu schon bemerkt wurde, welcher ungewöhnlich großer Einfluß auf die Geschwindigkeit der Verteilung

<sup>1)</sup> Schmidt, Ztschr. für phys. Chem. 15, 56 [1894].

<sup>2)</sup> Freundlich, l. c., S. 418.

<sup>3)</sup> Die Annahme einer spezifischen Oberflächenspannung für jede Substanz und jede Verteilung gestattet natürlich ebenfalls eine Deutung, ist aber gegenüber der obigen eine Komplikation ohne theoretische oder experimentelle Vorzüge.

bei einer gewissen Kleinheit der Teilchen nach J. J. Thomsens Berechnungen zukommen muß. Bei sehr kleiner Oberflächenschicht wird der Einfluß der Volumenenergie so gering werden können, daß der allgemeine der Oberfläche überwiegt, wodurch dann eine abweichende Löslichkeitsänderung mit der Konzentration als Gleichgewicht, unabhängig vom Substrat, vorgetäuscht wird.

Diese Bemerkung im Anschluß an meine Versuche wollen jedoch nicht mehr sein, als ein Hinweis, daß die von Freundlich aus seinen sorgfältigen Versuchen gezogenen gegenteiligen Schlüsse in Anbetracht mangelnden Materials noch nicht zwingend und mit Hinsicht auf die angenommene allgemeine, weitgehende Unabhängigkeit des Adsorptions-exponenten von der Unterlage verfrüht sind.

Den Versuchen über die Bestimmung des Einflusses von Oberfläche auf die Wirkung des Katalysators zur Deutung des Schwefelsäurekontaktprozesses ist dadurch ein Ende gemacht worden. Festgestellt ist aber, daß dieser Oberflächeneinfluß gewaltig ist, und fraglich bleibt nur, ob er ausschließlich wirkt, oder mit einer spezifischen Wirkung des Katalysators verknüpft ist, wobei eine Bildung bekannter Oxyde oder Sulfate ausgeschlossen werden konnte. Betrachtet man aber die Adsorption als feste Lösung mit spezifischer Wirkung des Substrates, so erklärt sich gleichzeitig der allgemeine Einfluß der Oberfläche aller Katalysatoren, und auch die spezifische Wirkung solcher, bei denen wechselweise Bildung und Reduktion von Oxyd oder Sulfat nicht gut angenommen werden konnte.

Die Annahme aber von exothermer oder insbesondere endothermer Oxyd-Zwischenbildung solcher Katalysatoren — z. B. vom Pt, — deren hervorragende Wirkung diesen besonderen, spezifischen Einfluß zu verlangen scheint, da die Existenzfähigkeit in fester Lösung durchaus möglich und nach früheren Ausführungen auch zum mindesten nicht unwahrscheinlich ist, bietet prinzipiell keine Wirkungsverschiedenheit im Vergleich zur festen Gaslösung des Katalysators. Sie gestattet aber, abgesehen von der Geringfügigkeit der Mengen gelösten oder gebundenen Gases, bisher keine experimentelle Unterscheidung. Es erscheint deshalb bislang noch müßig, den Vorzug der einen oder anderen Deutung abzuwägen, und nur das geht aus den jüngsten Arbeiten, insbesondere von Bodenstein, Freundlich, P. Wöhler, sowie aus den vorliegenden Versuchen hervor, daß sich die Wirkung der Katalysatoren im Schwefelsäurekontaktprozeß befriedigend erklärt durch eine feste Lösung der Gaskomponenten — als Gas oder Verbindung — in der Katalysatoroberfläche feinsten Verteilung.

### Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

1. Um die Kontaktwirkung derjenigen Metalloxyde, die mit den Röstgasen unter Sulfatbildung reagieren, bestimmen zu können, wurde durch Tensionsmessung der Sulfate die Temperatur bestimmt, bei der die Metalloxyde keine nennenswerte Menge von Sulfat bilden können.
2. Es wurden die Kontaktwirkungen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , und  $\text{TiO}_2$  mit derjenigen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  verglichen und gezeigt, daß die Ausbeutekurven in Abhängigkeit von der Temperatur einen analogen Verlauf nehmen.
3. Es wurden bei den genannten Katalysatoren der außerordentlich große Einfluß des Sinterns der Oberfläche durch Erhitzen auf die Kontaktwirkung erkannt.
4. Es wurde gezeigt, daß dieser Oberflächeneinfluß auf die Kontaktwirkung, wie er aus den Ausbeuten erhellt, nicht proportional der Korngröße, d. i. dem im Chancelschen Sulfurimeter gemessenen spezifischen Zerteilungsvolumen ist.
5. Es wurde wahrscheinlich gemacht, daß die Adsorption ein und derselben Substanz verschiedener Vorbehandlung als relatives Maß ihrer Kontaktwirkung dienen kann, es wurde aber auch nachgewiesen, daß eine solche Proportionalität zwischen verschiedenen Substanzen fehlt.
6. Die Änderung der Adsorption mit der Konzentration ist abhängig von der Unterlage; der Adsorptionsexponent schwankt zwischen 0 und 1.
7. Das Verhalten der Katalysatoren im Kontaktprozeß wird durch die Annahme der Zwischenbildung einer festen Lösung von Gas oder chemischen Bindung hinreichend erklärt.