

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

I. Beitrag zur Aufklärung des Schwefelsäurekontaktprozesses

Plüddemann, Werner

1907

Einleitung

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

Einleitung.

Zur Entscheidung der Frage, welche von den beiden Hypothesen größter Wahrscheinlichkeit zur Deutung der Katalysatorwirkung im Schwefelsäure-Kontaktprozeß die Tatsachen am besten zu begreifen vermag, die Zwischenreaktionsidee oder die Beschleunigung durch Adsorption, hatten L. Wöhler, A. Foss und W. Plüddemann¹⁾ Versuche mit den bekannten Oxyden des Platins, Palladiums und Iridiums angestellt. Sie hatten hierbei erfahren, daß die Träger der Zwischenreaktion die bekannten Oxyde jedenfalls nicht sind. Sie neigten aus dem Verhalten der Katalysatoren und Analogen der Ansicht zu, daß ein unbekanntes, vielleicht endothermes Oxyd, die Zwischenreaktion beschleunige. Das gleichzeitig dabei gefundene Maximum der Beschleunigung durch die drei Metalle bei steigender Temperatur, welches im allgemeinen gegen die Annahme eines endothermen Zwischenoxydes sprechen konnte²⁾ — wenn auch hier gerade nicht notwendig muß — ist bereits von P. Wöhler³⁾ aufgeklärt worden, durch die mit starker Reaktionsträgheit verknüpfte Erscheinung des Sinterns der Metalle bei wachsender Temperatur. P. Wöhler stellte in Ergänzung der Versuche von L. Wöhler, Foss und Plüddemann dann weiter fest, daß auch für die katalytische Wirkung von Kupferoxyd, Chromoxyd und ihren Verbindungen und Gemischen mit einander bekannte Zwischenoxyde, wie Chromate, mangels Existenzfähigkeit unter den Umständen katalytischer Aktion dieser Stoffe nicht in Betracht kommen können, wenigstens nicht unter gewöhnlichen Verhältnissen als besondere Phase und in größeren Mengen. Er weist aber zugleich auch darauf hin, daß die Möglichkeit ihrer Existenz oder

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

²⁾ Bodenstein, Ztschr. für physikal. Chem. **60**, 43, Anm. 1 (1907).

³⁾ Diss. Karlsruhe (1907).

auch anderer Oxyde, und damit ihrer Wirksamkeit als Zwischenoxyde, bei minimalen Mengen in fester Lösung infolge der damit verbundenen starken Erniedrigung der Dissoziationstemperatur gegeben und nach Analogiefällen mindestens wahrscheinlich ist. Es war deshalb notwendig, Versuche mit Katalysatoren anzustellen, bei denen unter Valenzänderung eine Oxydation und Reduktion zu gewöhnlichen Oxyden, nach allem, was man darüber weiß, überhaupt oder doch wenigstens unter den vorhandenen Bedingungen ausgeschlossen ist, also mit Al_2O_3 , ThO_2 , CeO_2 , SiO_2 , TiO_2 , und zur Verknüpfung ihre katalytische Wirkung zu vergleichen mit jenen anderen, welche solche wechselweise Oxydation und Reduktion zulassen, beispielsweise Fe_2O_3 . Aus demselben Grunde mußte dann zugleich die Möglichkeit der Zwischenbildung von Sulfaten wechselnder Valenz als Ursache der Reaktionsbeschleunigung aus der Reihe zulässiger Hypothesen ausscheiden.

Die störende Bildung von beständigen Sulfaten überhaupt war durch Bestimmung ihrer Dissoziationsdrucke zu vermeiden, für welchen Zweck eine bequeme Methode aufgefunden werden mußte. Bei deutlicher Katalyse der untersuchten Substanzen und Ähnlichkeit im Verhalten ihrer katalytischen Eigenschaft mit den oxydierbaren und reduzierbaren Katalysatoren bekannter Wirkung (Fe_2O_3 , Pt), also bei mangelnden individuellen Eigenschaften, welche die Zwischenreaktionsidee voraussetzt, war die andere Hypothese einer Prüfung zu unterziehen, die der Adsorptionswirkung, vielleicht infolge Konzentrationserhöhung der reagierenden Gase an der Oberfläche des Katalysators oder durch Veränderung des Mediums.

Bodenstein und Fink¹⁾ haben einwandfrei durch sorgfältige kinetische Messungen festgestellt, daß der Vorgang der Diffusion der reagierenden Gase durch eine Schicht adsorbierten Schwefeltrioxyds die gemessene Geschwindigkeit bedingt, der Prozeß selbst, die Vereinigung der Gase am Katalysator, dagegen sich mit außerordentlich großer Geschwindigkeit vollzieht. Sie lassen es daher nach wie vor dahingestellt, durch welchen Vorgang diese große Beschleunigung bedingt ist, neigen aber sehr dazu, in der Konzentrationserhöhung durch Adsorption die Ursache zu suchen. Von P. Wöhler ist dazu bereits festgestellt, daß ein Maximum der katalytischen Wirkung mit steigender Temperatur, wie es bei exothermer Adsorption möglich, wenn auch keineswegs notwendig ist, nicht auftritt. Dagegen konnte schon ein beträchtlicher Einfluß der Oberfläche festgestellt werden, und es war der Versuch zu machen, zahlenmäßig die Abhängigkeit der katalytischen Wirkung von der Oberfläche bis zur Grenze dieses Ein-

¹⁾ Ztschr. für physikal. Chem. 60, 43 (1907).

flusses zu verfolgen. Als Maß der Oberfläche bot sich hierzu naturgemäß insbesondere die bequem meßbare Äußerung der Oberflächenenergie in der Adsorption von Flüssigkeiten, deren theoretische Grundlage durch Freundlich's ¹⁾ neuere Experimentaluntersuchungen wesentlich ausgebaut ist.

Es sollen daher zuerst die Kontaktversuche mit den genannten Katalysatoren beschrieben werden, sodann die Versuche zur zahlenmäßigen Feststellung der Oberfläche, worauf die Resultate zu diskutieren sind. Die Vorbedingung zur Bestimmung der katalytischen Wirkung, die Messung der Sulfattensionen, soll in einem besonderen Abschnitt behandelt werden.

¹⁾ Ztschr. für physikal. Chem. **57**, 385 (1907). Derselbe und Losev, ebenda **59**, 284 (1907).