

zur Verfügung. Die Bestellungen seitens der Mitglieder können an jede Buchhandlung gerichtet werden, unter Angabe, für welches Mitglied der Gesellschaft das Bestellte bestimmt ist, oder an die Schatzmeisterei der Gesellschaft unter gleichzeitiger Einsendung des Betrages.

Der Vorsitzende:
J. H. van't Hoff.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

606. R. Knietsch: Ueber die Schwefelsäure und ihre Fabrication nach dem Contactverfahren.

[Vortrag, gehalten vor der Deutschen chemischen Gesellschaft am 19. Oct. 1901.]

Sehr geehrte Versammlung!

Von dem Vorstande der Deutschen chemischen Gesellschaft wurde ich aufgefordert, vor Ihnen einen Vortrag über die Schwefelsäure und ihre Fabrication nach dem Contactverfahren zu halten.

So ehrenvoll dieser Auftrag für mich ist, so schwierig ist es andererseits für den ganz in der Technik Stehenden und an rednerisches Auftreten nicht Gewöhnten, einen solchen Vortrag so zu gestalten, dass er sich einerseits nicht zu sehr in technische Details verliert und andererseits noch des Wissenswerthen genug bietet, um den Anforderungen des Auditoriums eines Hofmann-Hauses gerecht zu werden.

Es braucht wohl keiner besonderen Hervorhebung, dass es sich bei dem genannten Thema um ein industrielles Interesse ersten Ranges handelt. Wird doch die Schwefelsäure mit Recht als die Grundlage nicht nur der anorganischen Grossindustrie betrachtet, sondern sie ist auch, abgesehen von ihrer Verwendung in den verschiedenartigsten Gewerben, in neuerer Zeit zu einer solchen der organischen Farbenchemie geworden. Namentlich auf dem Gebiete der Alizarinfarben und in jüngster Zeit auch bei der Herstellung des synthetischen Indigos ist dies der Fall, wie es Heinrich Brunck gerade vor einem Jahre an dieser Stelle ausgesprochen hat.

Wenn nun in einer derart wichtigen Industrie sich eine vollständige Umwälzung vollzieht, so dürfte eine Klarlegung derjenigen Erfindungen und Erfahrungsgrundsätze wohl von Interesse sein, welche diese Umwälzung möglich gemacht haben.

Bei der Kürze der Zeit muss ich es mir versagen, das umfangreiche Material erschöpfend zu behandeln, ich werde mich also in der Hauptsache auf die Resultate der Arbeiten der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik beschränken müssen.

Meine Herren! Der chemische Vorgang des Schwefelsäureprocesses ist zwar ein ungeheuer einfacher, und die Chemie spielt bei ihm anscheinend eine nur untergeordnete Rolle. Jedoch bildet dieser einfache Vorgang ein ausserordentlich interessantes und wichtiges Beispiel einer erst bei hohen Temperaturen sich abspielenden Gasreaction. Die Reaction zwischen schwefliger Säure und Sauerstoff verläuft bekanntlich, trotzdem sie exothermisch ist, nur ausserordentlich langsam, und es ist deshalb immer das Bestreben der Industriellen gewesen, den Verlauf durch Anwendung katalytischer Substanzen zu beschleunigen. Beruht doch auch das alte Kammerverfahren auf der Verwendung einer katalytisch wirkenden Substanz, der Salpetersäure, resp. ihrer niedrigeren Oxydationsstufen.

Nun giebt es aber auch eine grosse Anzahl fester Contactsubstanzen, die zwar erst bei höherer Temperatur wirken, aber in Folge ihres Aggregatzustandes zu keinem Substanzverlust Anlass geben; vor Allem aber unterscheiden sie sich dadurch vortheilhaft von ihrem gasförmigen Nebenbuhler, dass sie auch bei vollkommener Abwesenheit von Wasser ihre katalytische Wirkung auszuüben vermögen, sodass nicht eine verdünnte Schwefelsäure, wie beim Kammerprocess, sondern das Schwefelsäureanhydrid selbst das Product ihrer Wirkung bildet.

I. Geschichtliches.

In der geschichtlichen Entwicklung des Contact-Verfahrens lassen sich vier Perioden erkennen, von denen die erste durch den Entdecker der katalytischen Wirkung des Platins bei dem Schwefelsäureprocess, Phillipps, im Jahre 1831 eingeleitet wird. Die zweite Periode lässt sich von der Entdeckung Wöhler's und Mahla's im Jahre 1852 datiren, welche die katalytische Wirkung noch einer Anzahl anderer Körper entdeckten und den Mechanismus der Reaction bei einigen Katalysatoren aufklärten. Die dritte Periode wurde von Winkler in's Leben gerufen, und sie ist dadurch charakterisirt, dass man sich für die Herstellung des Anhydrids besonderer Gasgemische bediente, die für den quantitativen Verlauf der Anhydriddarstellung nach damaliger Auffassung besonders günstig zusammengesetzt waren. In der vierten Periode endlich ist die Rückkehr zur Verwendung von Röstgasen erfolgt.

Die praktischen Bestrebungen dieser Arbeiten unterscheiden sich insofern von einander, als die älteren Bearbeitungen wie diejenigen

der vierten Periode die Verdrängung des Kammerverfahrens mit Hilfe katalytischer Substanzen zum Ziel haben, während die Bearbeiter in der dritten Zeitepoche nach der grossen Zahl von Misserfolgen der Vorgänger sich auf die Darstellung der damals noch hoch im Werthe stehenden rauchenden Schwefelsäure beschränkten.

Der Entdecker der katalytischen Wirkung des Platins überhaupt war Humphry Davy¹⁾, der im Januar 1817 mittheilte, dass erwärmter Platindraht, in ein Gemenge von Sauerstoff oder Luft mit Wasserstoff, Kohlenoxyd, Aethylen oder Cyangas u. s. w. hineingebracht, sich bis zum Erglühen erhitzt, und dass das Gasgemisch dabei langsam, oft aber auch rasch, verbrennt. Edmund Davy entdeckte 1820, dass fein vertheiltes Platin, erhalten durch Fällen einer Platinlösung mit Schwefelwasserstoff, Behandeln des Niederschlages mit Salpetersäure, Abdampfen der Lösung und Kochen des Rückstandes mit Alkohol, im Stande ist, mit Weingeist befeuchtet, an der Luft unter Verbrennung des Weingeistes zu erglühen. Döbereiner fand 1822, dass der Rückstand beim Erhitzen von Platin-Salmiak, mit Alkohol befeuchtet, an der Luft dieselbe Erscheinung zeigt, und 1823, dass fein vertheiltes Platin einen Strom von Wasserstoffgas, welcher auf dasselbe bei Zutritt der Luft geleitet wird, entzündet. Hierauf begründete Döbereiner im Jahre 1824 seine berühmte Zündmaschine.

Die Ehre, diese katalytische Wirkung auf die Herstellung von Schwefeltrioxyd übertragen zu haben, gebührt, wie schon gesagt, dem Essigsäurefabrikanten Peregrine Phillips junior, aus Bristol, der im Jahre 1831 auf seine Erfindung ein englisches Patent²⁾ nahm.

Bald darauf im Jahre 1832 bestätigten zwei hervorragende deutsche Gelehrte, Döbereiner und Magnus³⁾, diese Entdeckung Phillip's.

¹⁾ Kopp, Geschichte der Chemie, Bd. 3—4, S. 226.

²⁾ Engl. Pat. 1831, Nr. 6096.

³⁾ Magnus bestätigt in Pogg. Ann. 24, S. 610 die Angabe Phillips', dass schweflige Säure und Sauerstoff oder auch Luft, Letztere nur langsamer, mit Platin oder besser mit Platinschwamm erhitzt, sich zu Schwefelsäure verdichten lässt, und Döbereiner sagt in derselben Zeitschrift am Ende einer Abhandlung über die Darstellung von Sauerstoffäthern mit Hilfe von Platinmohr wörtlich:

»Es ist mir gelungen, ein Gemisch von 2 Volumen Schwefligsäure und 1 Volum Sauerstoff mit Hilfe des hygroskopisch feuchten Platinmohres zu rauchender Schwefelsäure zu verdichten.«

Wenn auch Döbereiner den Namen Phillips nicht erwähnt, so ist doch mit Bestimmtheit anzunehmen, dass auch er, ebenso wie Magnus, von der Erfindung Phillips' Kenntniss hatte, und dass die Arbeit beider nur darauf gerichtet war, seine Angaben zu prüfen.

Nachdem die Entdeckung Phillips' 17 Jahre geruht hatte, wurde von dem belgischen Chemiker Schneider¹⁾ das Problem der Schwefelsäurefabrication ohne Bleikammern als von ihm gelöst bezeichnet, indem er angeblich in einem besonders präparirten Bimsstein eine katalytische Substanz von hoher Wirksamkeit gefunden zu haben glaubte. Diese angebliche Erfindung wurde zwar mit grosser Reclame²⁾ in die Welt gesetzt, hat aber nie Erfolge aufzuweisen gehabt.

Sehr geeignet zur Charakterisirung der hochfliegenden Hoffnungen jener Zeit ist die Stelle eines Briefes, den Clement-Desormes an Schneider schon im Jahre 1835, also 4 Jahre nach Phillips' Entdeckung, gerichtet hat, und der wörtlich lautet:

»Ich bin überzeugt, dass man in spätestens 10 Jahren im Stande sein wird, die Schwefelsäure aus ihren Bestandtheilen im Grossen darzustellen, ohne Bleikammern, Salpetersäure oder salpetersaure

1) Vor einem belgischen Comité führte Schneider einen Modellapparat vor, in welchem er während eines ganzen Tages Schwefelsäure durch Verbrennen von Schwefel erzeugte. Das Comité kam aber auf Grund der Behauptungen und Versuche Schneider's zu folgenden charakteristischen Schlussfolgerungen:

1. »dass man nach Schneider's Methode die Schwefelsäure ohne Beihülfe von Salpetersäure oder eines salpetersauren Salzes fabriciren kann,

2. dass sich die Säuremenge derjenigen des bisher in den Fabriken erzielten Maximums nähert,

3. dass aber das Comité die Methode nicht kennt, wodurch dem Bimsstein im erforderlichen Grade das Vermögen ertheilt wird, die schweflige Säure mit dem Luftsauerstoff zu verbinden, sodass es sich darauf beschränken muss, die Behauptung des Erfinders zu erwähnen, dass seine Zubereitungsart des Bimssteins sehr geringe Kosten verursacht.«

Wie die geheimnissvolle Präparirung des Bimssteins war, wurde also nicht bekannt gegeben, aber es war sehr wahrscheinlich, dass Schneider die Phillips'sche Entdeckung, ohne sie zu nennen, fructificiren wollte, hierüber sich aber selbst offenbar groben Täuschungen hingab. So sagt er im Jahre 1848 in Bezug auf seinen angeblichen Erfolg Folgendes:

»In der neuesten Zeit beschäftigen sich die ausgezeichnetsten Chemiker: Gay-Lussac, Clement-Desormes, Dumas, Payen, Bussy, Chevallier, Péligot u. s. w. mit dieser Entdeckung. Es fehlt aber immer noch ein Apparat, um die Bleikammern bei der Fabrication dieser Säure entbehren zu können. Ich glaube dieses wichtige Problem in praktischer und wissenschaftlicher Hinsicht gelöst zu haben.«

2) Schneider schliesst seine Ausführungen und Versuche im Jahre 1848 mit den Worten: »Ich glaube nichts vernachlässigt zu haben, um zu einem Resultate zu gelangen, welches einen bedeutenden Fortschritt in der Schwefelsäurefabrication bildet. Mein Hauptzweck war, einen Apparat zu construiren, welcher die Bleikammern und die Platinblasen ersetzen kann; dieses ist mir vollständig gelungen.«

Salze anzuwenden; lassen Sie daher den Muth nicht sinken, und richten Sie ihre Bestrebungen auf dieses wichtige Ziel.*

Nun, meine Herren! Sie sehen, das grosse Ziel war schon im Jahre 1835 deutlich vorgezeichnet.

Aehnlich unbestimmt wie Schneider ist Richard Laming in der Beschreibung seiner Erfindung gewesen, denn auch er wollte ein Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure ohne Anwendung von Bleikammern erfunden haben. Wiederum sollte der Bimstein seine wunderbare Kraft ausüben und sie dadurch erhalten, dass man ihn in concentrirter Schwefelsäure kochte, alsdann in ammoniakalisches Wasser brachte, trocknete und hierauf mit ungefähr 1 pCt. Braunstein versetzte. Alsdann sollte er noch in einer Retorte auf 600° Fahrenheit (= 315° Cels.) erhitzt, und unter Abschluss von Luft erkalten gelassen werden.

Wir stossen hier zum ersten Male auf eine weitere Contactsubstanz, welche, ähnlich wie Platin, verschiedene Oxydationsstufen zu bilden im Stande ist, nämlich auf Mangan-Verbindungen. Aber auch hier scheint ein vollständiger Misserfolg, ähnlich wie bei Schneider, grosse Hoffnungen zerstört zu haben. Nach Dingler soll sogar das Laming'sche Patent ein Plagiat der Schneider'schen Arbeit gewesen sein.

Besondere Erwähnung verdient das englische Patent vom Jahre 1846 von Jullion¹⁾, weil hier zum ersten Male die Verwendung von platinirtem Asbest erwähnt ist. Jullion wollte diese später so wichtig werdende katalytische Substanz zu verschiedenen Reactionen, unter Anderem aber auch zur Darstellung von Schwefelsäure verwenden.

Als Vorläufer der zweiten Periode erscheinen die bereits erwähnten Arbeiten von Laming, sowie die Versuche von M. C. Blondeau²⁾ (1849). Letzterer liess durch ein glühendes, mit eisenhaltigem thonigem Sand gefülltes Porzellanrohr ein Gemisch von schwefeliger Säure, Wasserdampf und Luft hindurchgehen und erhielt dabei Schwefelsäure.

Im Jahre 1852 erfolgte alsdann die Entdeckung Wöhler's und Mahla's, dass die Oxyde des Kupfers, Eisens und Chroms, ähnlich

¹⁾ Engl. Patent 1846, No. 11425.

²⁾ Compt. rend. 29, 405 [1849]. Blondeau fusste hierbei auf einer Beobachtung Boussignault's, der in Amerika das Auftreten von Schwefelsäure in solchen Flüssen beobachtet hatte, in deren Nähe die Gase brennender Schwefeleisenlager sich durch die Hitze der Verbrennung unter dem Einfluss von thonigem Sand und Schiefer in Schwefelsäure verwandelten.

wie Platinschwamm und Platinblech gegenüber einem Gemisch von schwefliger Säure und Sauerstoff katalytische Eigenschaften aufweisen, und dass besonders Gemische von Kupferoxyd und Chromoxyd wirksam sein sollen. Diese Forscher geben aber auch schon eine richtige Erklärung der katalytischen Wirkung; sie fanden nämlich, dass Kupferoxyd und Eisenoxyd ohne Sauerstoff erhitzt von der schwefligen Säure zu Kupferoxydul und schwarzem Eisenoxydul reducirt werden, indem sich Schwefelsäure bildet. Sobald jedoch die Reduction vollendet ist, hört die Schwefelsäurebildung auf. Dagegen bleibt Chromoxyd, ohne Gegenwart von Sauerstoff mit schwefliger Säure erhitzt, vollständig unverändert, und es bildet sich keine Spur Schwefelsäure.

Metallisches Kupfer in Schwammform, oder Quecksilber in ein Gemenge von 2 Volumen schwefliger Säure und 1 Volum Sauerstoff gebracht, üben bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung auf einander aus. Erhitzt man aber, so bildet sich bei Anwendung von Kupfer zuerst Kupferoxyd und alsdann erst Schwefelsäure.

Die beiden Forscher machten ferner darauf aufmerksam, dass zur Bildung von Schwefelsäure ein Wassergehalt der Gase nicht erforderlich ist.

Diese wichtigen Beobachtungen sind die Grundlage der späteren Untersuchungen von Lunge, über die katalytische Wirkung des Kiesabbrandes, sowie des in neuester Zeit vom »Verein chemischer Fabriken«¹⁾ bearbeiteten Verfahrens zur Darstellung von Schwefelsäure mittels Pyritabbrand.

Im Jahre 1852 fand Petrie, dass auch Quarz bei 300° als Contactsubstanz wirksam sei.

Ebenso arbeiteten Plattner und Reich, wenn auch ohne Erfolg, unter Anwendung von glühendem Quarz.

Sehr interessant ist, dass Robbe schon zu dieser Zeit Eisenoxyd und gepulverten Abbrand als Contactsubstanz empfohlen hat.

Piria schlug, ausser glühendem Quarz, als Ersatz für metallisches Platin mit Platiulösung getränkten Bimstein vor.

An dieser Stelle ist auch Tornthwaite²⁾ (1854) zu nennen, der u. a. den Gedanken Jullion's, Platinasbest zu verwenden, wieder aufnahm, sowie sich des von Laming zuerst genannten Braunsteins als Contactmasse bediente und sich weiterhin die Beobachtungen Wöhler's und Mahla's durch ein englisches Patent schützen liess.

¹⁾ D. R.-P. 107995 und 108446.

²⁾ Engl. Patent 1854, No. 188.

In diese Periode fallen ferner die Arbeiten von Alfred Truemann¹⁾. Dieser imprägnirte Thon mit Platinchlorid und schied daraus bei Rothgluth das Platin auf dem Thon ab²⁾.

Hundt³⁾ liess 1854 die heissen Röstgase durch einen durch ihre eigene Wärme geheizten Kanal strömen, der mit Kieselsteinen ausgestattet war, um einen möglichst grossen Theil der schwefligen Säure in Schwefelsäure umzuwandeln und die Röstgase alsdann weiter zu verarbeiten⁴⁾.

Im Jahre 1855 stellen Schmersahl und Bouk⁵⁾ Schwefelsäure dar, indem sie ein Gemisch von schwefliger Säure, Luft und Wasserdampf über erhitze Contactsubstanzen leiteten, die gebildete Schwefelsäure absorbirten und diesen Process solange wiederholten, bis alle schweflige Säure in Schwefelsäure übergeführt war.

Henry Deacon⁶⁾ nahm im Jahre 1871, ausser auf sein berühmtes Chlorverfahren, auch Patente, in welchen die Darstellung von Schwefelsäure mit Hülfe seiner Contactsubstanzen — insbesondere des Kupfersulfats — beschrieben ist⁷⁾.

Hiermit schliesst die zweite Periode der geschichtlichen Entwicklung, die wie die erste, dadurch charakterisirt ist, dass sie sich die Lösung des, ich möchte sagen, »grossen« Zieles der Verdrängung des Kammerverfahrens durch das Contactverfahren zur Aufgabe gesetzt hatte.

Praktische Erfolge aber haben diese Bestrebungen nicht aufzuweisen gehabt, ja es gelang nicht einmal, rauchende Schwefelsäure so billig herzustellen, dass sie die Concurrenz mit dem von Stark

¹⁾ Engl. Patent 1854, No. 982.

²⁾ Truemann's engl. Patent behandelt die Anwendung von Platin oder Eisenoxyd in Verbindung mit Bimstein oder anderen porösen Materialien bei der Fabrication von Schwefelsäure aus Röstgasen. Auch die Verwendung von porösen Substanzen ist hier beschrieben, die mit den Sulfaten des Eisens, Kupfers, Chroms, Mangans durchtränkt und alsdann zur Rothgluth erhitzt wurden, damit die wirksamen Oxyde durch Austreiben der Schwefelsäure abgeschieden werden.

³⁾ Engl. Patent 16. Februar 1854.

⁴⁾ Hundt glaubte auch, dass man allein schon in Rieselhürmen (also ohne Anwendung von Kammern) die Röstgase in Schwefelsäure überführen könnte.

⁵⁾ Engl. Patent 1855, No. 183.

⁶⁾ Engl. Patente 1871, No. 753 und 1682.

⁷⁾ Deacon beobachtete hierbei die Thatsache, dass die Reaction besser verläuft, wenn Luft oder Sauerstoff im Ueberschuss angewendet wird, und er erwähnt hierbei, dass allerdings in diesem Falle grössere Gasmengen erhitzt und bewegt werden müssen.

durch Destillation von eisensulfathaltigem Schiefer erhaltenen Product hätte aushalten können.

Wir kommen nun zu einem Wendepunkt auf unserem Gebiete, nämlich zu den Arbeiten von Clemens Winkler. Winkler kam durch seine experimentellen Untersuchungen über die Bildung von Schwefelsäure aus schwefliger Säure und Sauerstoff zu der Schlussfolgerung, dass nur ein stöchiometrisches Gemisch von 2 Volumen schwefliger Säure und 1 Volum Sauerstoff geeignet sei, möglichst vollkommen in Schwefelsäure übergeführt zu werden, und dass alle anderen Gase, selbst Sauerstoff, auf den Verlauf der Reaction einen schädlichen Einfluss ausüben. Dieses stöchiometrische Gemisch erzeugte nun Winkler sehr einfach dadurch, dass er gewöhnliche hydratische Schwefelsäure durch Hitze in Wasser, Schweflige Säure und Sauerstoff zerlegte und das Wasser entfernte. Auf diese Weise erhielt er bei der nachherigen Zusammenlegung der Gase Schwefelsäureanhydrid bezw. rauchende Schwefelsäure.

Seine berühmte gewordene Arbeit ist in Dingler's Journal im Jahre 1875 veröffentlicht. Sie ist so bekannt, dass es zu weit führen würde, wenn ich sie auch nur im Auszuge citiren wollte¹⁾.

¹⁾ Die von Winkler auf Grund seiner experimentellen Arbeiten aufgestellten Thesen lauten:

»Diese Versuche ergaben nun, dass von 100 Gewichtstheilen angewandter schwefliger Säure unter verschiedenen Verhältnissen in Schwefelsäure übergeführt wurden bei Anwendung

- | | |
|--|------------------|
| a) eines Gemenges von reiner schwefliger Säure
und reinem Sauerstoff | 73.3 Gew.-Theile |
| b) eines Gemenges von reiner schwefliger Säure
und Luft | 47.4 » |
| c) eines Gases von 4—5 Volumprocent schwefliger Säure, erhalten durch Verbrennen von Schwefel in einem Luftstrom | 11.5 » |

Man erkennt hieraus, dass die Wirkung des platinirten Asbestes und jedenfalls auch die der übrigen Contactsubstanzen sich in dem Maasse vermindert, in dem die Verdünnung der schwefligen Säure durch andere indifferentere Gase zunimmt. Selbstverständlich werden auch Sauerstoff und schweflige Säure indifferent bleiben und demgemäss als Verdünnungsmittel wirken, soweit sie nicht in dem zur Schwefelsäurebildung erforderlichen stöchiometrischen Verhältniss nebeneinander vorhanden sind, also das eine oder andere der beiden Gase überwiegt. Bei den vorstehend erwähnten Versuchen war das nicht zu vermeiden, und daher mag es wohl kommen, dass selbst bei Anwendung von reinem Sauerstoff nur etwa $\frac{3}{4}$ der schwefligen Säure in Schwefelsäure übergeführt wurde . . .

»Es ist nun aber eine bekannte Thatsache, dass die gewöhnliche englische Schwefelsäure bei starker Glühhitze in schweflige Säure, Sauerstoff und Wasserstoff zerfällt. Von diesen 3 Producten lässt sich der Wasserstoff

Diese Auffassung über die geeigneten Bedingungen des Schwefelsäurecontactprocesses war zu jener Zeit ausserordentlich einleuchtend und in hohem Maasse geeignet, alle Misserfolge zu erklären, die bis dahin die Phillips'sche Reaction für die Verarbeitung der Kiesogase selbst aufzuweisen hatte. Es haben damals die Winkler'schen Arbeiten das grösste Aufsehen erregt und die weiteren Arbeiten über das Contactverfahren noch lange beherrscht. Zu ungefähr gleicher Zeit wurde das gleiche Verfahren auch in Messel's¹⁾ Fabrik aufgefunden und durch Patente geschützt.

Winkler lehrte auch eine neue zweckmässige Art der Herstellung von Contactsubstanzen kennen, indem er die reducirende Wirkung ameisensaurer Salze benützte. D. R.-P. 4566 (1878).

Dieses kühne Vorgehen Winkler's rief mit einem Male die bis dahin technisch vergeblich versuchte synthetische Darstellung von rauchender Schwefelsäure in's Leben, denn es nahmen auf Grund seiner Arbeiten eine Anzahl Fabriken, unter den ersten auch die Badische Anilin- und Soda-Fabrik, das neue Verfahren auf und das Monopol Stark's in Böhmen wurde gebrochen. Die gesammte Industrie hat deshalb Veranlassung, Winkler für seine technischen Anregungen zu grossem Danke verpflichtet zu sein.

Unter Winkler's Einflusse stehen nun auch die weiteren Arbeiten auf diesem Gebiete, so das 10 Jahre später genommene Patent von Hänisch und Schröder²⁾, welche den reinen Sauerstoff durch Luft ersetzen, die schweflige Säure in reinem Zustand beibehielten und als Correctur für den verdünnenden Einfluss des Stickstoffs die Reaction unter Druck vor sich gehen liessen, um, wie es in dem Patent heisst, die Moleküle der Gase näher zusammenzubringen. Auch dieses Verfahren ist in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Betrieb gewesen.

Messel³⁾ und Lunge (Ellice Clark)⁴⁾ schlugen einen Weg vor, das stöchiometrische Gemisch zu erhalten und den Luftstickstoff

vollständig condensiren, und es bleibt dann ein gasförmiges Gemenge von Sauerstoff und schwefliger Säure in dem genau zur Bildung von Schwefeltrioxyd erforderlichen Verhältnisse übrig. Auf diesem Wege gelang es, jede schädliche Zwischenlagerung indifferenten Gase zu umgehen, und es kam nun einfach darauf an, die von Wasser befreiten Spaltungsproducte auf dem Wege der Contactwirkung wieder zu vereinigen. Die Folge hiervon musste die Bildung von Schwefelsäure sein, und der ganze Process läuft mithin auf eine indirecte Ueberführung der hydratischen Schwefelsäure in wasserfreie hinaus.<

¹⁾ Engl. Patent 18. Sept. 1875. ²⁾ D. R.-P. 42215.

³⁾ Engl. Patent 1878, No. 1828. ⁴⁾ Engl. Patent 1888, No. 3166.

ganz auszuschliessen, indem sie empfahlen, Schwefelkies mit Sauerstoff abzurösten.

Alle diese Verfahren waren aber ihrer Natur nach nicht geeignet, mit dem Kammerverfahren in Concurrrenz zu treten, und mussten somit auf die Darstellung von rauchender Schwefelsäure beschränkt bleiben.

Dennoch liess es die Industrie an neuen Anläufen zur Lösung des genannten Problems nicht fehlen. Ueber derartige Arbeiten ist aber so gut wie nichts in die Oeffentlichkeit gelangt. Insbesondere hat auch Winkler über seine Arbeiten und etwaige, seiner Publication gegenüber neue Erfahrungen in dieser Richtung nichts veröffentlicht, sodass erst im vorigen Jahre durch Lunge und Winkler's bedeutensamen Vortrag in Hannover über die Entwicklung der Schwefelsäurefabrication bekannt wurde, dass es auf seine Anregung hin in der Muldener Hütte gelungen sei, unter Anwendung von Röstgasen $\frac{2}{3}$ bis höchstens $\frac{3}{4}$ der darin enthaltenen schwefeligen Säure in Schwefelsäure umzuwandeln.

Auch aus einem Patente von Rath¹⁾, welches die Verarbeitung von Röstgasen, offenbar in Mischung mit Feuerungsgasen, behandelt, liess sich nichts Wesentliches entnehmen. In diesem Patent wird hauptsächlich beschrieben, wie die Gase von ihrem Gehalte an Wasser und an unverbrannten organischen Beimengungen befreit werden sollen, während über den eigentlichen Contactprocess nichts Näheres ausgeführt wird, als dass die Gase durch rothglühende Contactcylinder geführt werden sollen. Von einem practischen Erfolge dieses Verfahrens hat niemals etwas verlautet.

II. Reinigung.

Die Lösung des Problems, Röstgase vollkommen durch Contactwirkung in Schwefelsäure überzuführen, blieb zwar bestehen, galt aber zu jener Zeit nach allem, was man hierüber praktisch und theoretisch wusste, als aussichtslos. Als ich dennoch in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik an diese Aufgabe herantrat, waren es hauptsächlich theoretische Betrachtungen, welche die Möglichkeit der Erreichung des grossen Zieles als nicht aussichtslos erscheinen liessen.

Bekanntlich enthalten die den Kammerprocess verlassenden Gase immer noch 6 Vol.-Procente Sauerstoff. Ein solcher Ueberschuss an Sauerstoff musste bei gleichbleibendem Röstverfahren natürlich auch bei jedem mit Röstgasen arbeitenden Contactverfahren vorhanden sein, und es war nicht verständlich, warum trotz eines solchen Uebersiegens des Sauerstoffs die Reaction nicht quantitativ verlaufen sollte.

¹⁾ D. R.-P. 22118.

Diese Frage wurde experimentell mit absichtlich stark verdünnten Gasen geprüft, indem reine schweflige Säure mit Luft stark verdünnt wurde, und es konnte festgestellt werden, dass ein vollkommener Stillstand der Reaction unter gewissen Umständen erst sehr nahe dem quantitativen Umsetze erfolgte. Es zeigte sich überraschender Weise, dass eine noch so starke Verdünnung mit Luft fast gar keinen Einfluss auf die Ueberführung der vorhandenen Schwefligsäure in Schwefelsäureanhydrid ausübte, ja es schien sogar, dass diese sich in dem Maasse steigerte, als durch die Verdünnung das relative Verhältniss zwischen Sauerstoff und schwefliger Säure zu Gunsten des Sauerstoffs in dem Gasgemische verschoben wurde.

Hieraus folgte, dass die bisherige Anschauung, wonach verdünnende Gase auf den Verlauf des Contactprocesses ungünstig einwirken sollten, einer kritischen Nachprüfung bedurfte.

Die Versuche wurden nunmehr auf die Verhältnisse der Praxis, nämlich auf Röstgase selbst, übertragen.

Zu diesem Zwecke wurden Röstgase durch eine lange bleierne Leitung direct vom Kiesofen in das Laboratorium geleitet, wobei die Bleileitung wie ein langer Flugstaubkanal wirkte und das Röstgas möglichst von allen mechanischen Verunreinigungen, wie Asche, Flugstaub u. s. w., befreite. Ausserdem wurden die Gase noch durch mehrere Flaschen mit Schwefelsäure gesogen, bevor sie in das die Contactmasse enthaltende Rohr eintraten.

Das Resultat war ein nicht wenig erfreuliches, indem auf diesem Wege fast ebenso günstige Resultate erhalten wurden, als vorher mit einer künstlichen Gasmischung.

Eine Verminderung der Contactwirkung konnte bei diesen Versuchen, obgleich sie mit der gleichen Contactmasse über mehrere Tage sich erstreckten, nicht beobachtet werden, sodass die Hoffnung thatsächlich berechtigt erschien, auf diese leicht ausführbare Weise Schwefelsäure direct aus den Röstgasen nahezu quantitativ erzeugen zu können.

Es wurden deshalb die Versuche nunmehr in den grossen Maassstab übertragen. Hier aber stellte es sich nun bald heraus, dass die Wirksamkeit der Contactmasse nach längerem Gebrauch nicht Stand hielt und schliesslich ganz erloach. Das Resultat blieb das gleiche, als die Röstgase nicht nur genau so wie bei den Versuchen im Laboratorium in langen Kanälen abgekühlt und wiederholt mit Schwefelsäure gewaschen wurden, sondern ausserdem noch trockne Coaks- und Asbest-Filter passirten und somit als so rein, wie technisch möglich, anzusehen waren. Die Versuche im grossen Maassstabe mussten deshalb als gescheitert betrachtet werden.

Wenngleich durch diese unvermutheten Misserfolge die Zuversicht auf ein Gelingen stark erschüttert war, so wurden doch weitere La-

boratoriums-Untersuchungen angestellt, um den Grund des langsamen, aber scheinbar unaufhaltsamen Rückganges der Contactwirkung klarzustellen.

Bei diesen Versuchen wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, dass es Substanzen giebt, welche schon in äusserst geringer Menge die katalytische Wirkung des Platins in ausserordentlich hohem Maasse zu beeinträchtigen im Stande sind. Zu diesen Substanzen gehört in erster Linie das Arsen, sowie Quecksilber und Phosphor¹⁾, während Antimon, Wismuth, Blei, Eisen, Zink und sonstige bei dem Röstprocess noch in Frage kommende Substanzen nur insofern schädlich wirkten, als sie, in grosser Menge zugeführt, naturgemäss die Contactmasse mechanisch einhüllten und verstopften. Die schädliche Wirkung des Arsens allein erwies sich z. B. als so gross, dass hiervon schon 1—2 pCt. des in der Contactmasse enthaltenen Platins genügte, um sie gänzlich unwirksam zu machen. Durch diese Untersuchungen war also unumstösslich festgestellt worden, dass es in der That Körper giebt, die eine specifische, man möchte fast sagen, »giftartige« Wirkung auf den Contactprocess auszuüben vermögen. Es fragte sich daher, ob in den verwendeten Röstgasen trotz der oben beschriebenen Reinigung etwa dennoch derartige Körper enthalten waren.

In der That konnte festgestellt werden, dass der in ihnen befindliche, nicht niederschlagbare, weissliche Nebel von Schwefelsäure in der Hauptsache noch Arsenik enthielt.

Wenn nun durch diese Erkenntniss der Grund der Misserfolge auch einigermassen aufgeklärt erschien, so war doch andererseits kein Mittel zur Abhülfe bekannt. Denn zu jener Zeit galt die völlige Niederschlagung der weisslichen Nebel, des sogenannten Hüttenrauches, nach Ansicht der hervorragendsten Sachverständigen als technisch unmöglich²⁾.

¹⁾ Bei genauerer Untersuchung der schädlichen Wirkung des Phosphors stellte es sich später heraus, dass auch diese nur auf einen Arsengehalt zurückzuführen ist.

²⁾ Auszug aus Schnabel's Hüttenkunde, 1890, S. 500.

Die Vorrichtungen zum Auffangen von Flugstaub und zur Verdichtung von metallischen Dämpfen aus dem Hüttenrauch gründen sich auf Abkühlung, Filtriren, Waschen, Flächenberührung, Verminderung der Geschwindigkeit und Aenderung der Richtung des Rauchstroms.

Versuchsweise hat man auch gespannte Elektrizität angewendet.

Weder durch die erstgedachten Mittel allein, noch durch die Vereinigung derselben in der verschiedensten Weise ist es bis jetzt gelungen, eine vollkommene Abscheidung der angeführten Körper aus dem Hüttenrauche zu erzielen. Es bleibt daher hier dem Erfindungsgeist noch ein weites Feld offen.

Obgleich somit die Aussichten auf ein schliessliches Gelingen nach so langen, mühevollen Arbeiten sehr gering geworden waren, so wurde doch, nachdem einmal die schädlichen Ursachen erkannt waren, mit frischen Kräften an die Lösung der neuen Aufgabe herangetreten, die Röstgase von allen Verunreinigungen vollständig zu befreien, sodass schliesslich nur ein Gemisch von absolut reinen Gasen, nämlich von schwefliger Säure, Sauerstoff und Stickstoff, übrig bleiben musste.

Mit einem enormen Aufwande von Zeit, Mühe, Kosten und Geduld wurden Versuche an Versuche gereiht, um dieses grosse Ziel zu erreichen, und es kann wohl ohne Ueberhebung gesagt werden, dass es eine der schwierigsten Aufgaben der fortschreitenden Industrie gewesen ist, die gelöst werden musste, um die Ihnen bekannte Revolution in der Schwefelsäure-Industrie zu ermöglichen. Es würde bei der kurz bemessenen Zeit zu weit führen, in die Einzelheiten der Versuche näher einzugehen. Erforderte es doch auch nach Einführung in den Grossbetrieb immer noch mehrjähriger angestrenzter Thätigkeit, bis auch hier die sichere Reinigung der Röstgase als gelungen zu betrachten war. Die Schwierigkeit der Aufgabe lag hauptsächlich darin, dass es sich fortwährend um einen aufreibenden Kampf mit einem sozusagen unsichtbaren Feinde handelte, und dass jeder Fehlgriff sich mit einer dauernden Schädigung der ganzen Betriebsanlage in Bezug auf die Ausbeute rächte. Das Resultat¹⁾ dieser Arbeiten war, dass es in der That möglich ist, die Röstgase von allen ihren Verunreinigungen vollkommen zu befreien, wenn sie nach geeigneter Behandlung und Abkühlung einer systematisch fortgesetzten innigen Berührung mit Wasser oder Schwefelsäure unterworfen werden. Dieselbe ist fortzuführen, bis die optische und chemische Untersuchung der Gase ihre vollkommene Reinheit von allen schädlichen Beimengungen ergibt. Wie diese innige Berührung mit den reinigenden Flüssigkeiten erreicht wird, ist für den schliesslichen Erfolg gleichgültig. So wurden intensive Waschungen und nasse Filtration für sich oder in Combination mit gleichem Erfolg angewandt. Nur einige der Schwierigkeiten, die bei der Einführung der Gasreinigung in den Grossbetrieb auftraten, seien besonders erwähnt.

Für das gute Gelingen hatte es sich als zweckmässig herausgestellt, die Gase langsam abzukühlen. Es ist nämlich eine höchst merkwürdige und noch nicht zureichend erklärte Erscheinung, dass die Schwefelsäurenebel der Röstgase weit schwieriger niederschlagbar sind, wenn sie rasch, als wenn sie langsam gekühlt werden.

Zu letzterem Zweck bedurfte man nun langer, eiserner, durch Luft kühler Leitungen. Nach dem damaligen Stande der Kennt-

¹⁾ D. R.-P. 113933; 22. Juli 1898.

nisse konnten solche auch keine schädliche Einwirkung auf den Contactprocess ausüben, denn die in den Röstgasen enthaltene Schwefelsäure hat bei Anwendung trockner Kiese eine Concentration von über 90 pCt. Schwefelsäure, sodass ein Angriff des Eisens höchstens unter Entwicklung von Schwefligsäure zu erwarten war, welche an sich dem Process nicht schädlich sein konnte.

Trotzdem nun die Röstgase vollkommen von mechanischen Verunreinigungen befreit waren, sodass die optische Probe, die zu jener Zeit allein noch als genügend betrachtet wurde, auch nicht im Entferntesten die Gegenwart einer Verunreinigung verrieth — die Gase wurden sogar, damit man ganz sicher ging, durch nasse, nach Art der Filtrirpressen construirte Stofffilter filtrirt — so stellte es sich doch heraus, dass die Contactmassen zwar sehr langsam, z. B. erst nach Wochen oder Monaten, aber mit unfehlbarer Sicherheit ihre Wirksamkeit verminderten. Erst nach langen und schwierigen Arbeiten, und nachdem die Gegenwart von Arsen trotz anscheinend völliger Entfernung desselben durch den genannten Reinigungsprocess durch Untersuchung des unwirksam gewordenen Platinasbestes mit Sicherheit constatirt war, gelangte man zu der Vermuthung, dass die Ursache all dieser Störungen auf die Einwirkungsproducte der sich in den eisernen Kühlleitungen in geringer Menge condensirenden Schwefelsäure zurückzuführen sei, und es wurde immer sicherer, dass sich hier ein arsenhaltiges Gas, wahrscheinlich Arsenwasserstoff, gebildet haben musste.

Es wurde nun durch zweckentsprechende Einrichtungen dafür gesorgt, dass die sich condensirende Schwefelsäure nicht mehr die eisernen Theile der Vorkühlung treffen konnte, und von dieser Zeit an blieben die Contactöfen in ihrer Wirksamkeit unverändert. Es muss also bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Eisen entgegen der bisherigen Anschauung zum Theil doch Wasserstoff entwickelt werden, denn nur hierdurch kann Arsenwasserstoff entstehen.

Hiermit endete wohl der zäheste Kampf, der bei der Einführung des neuen Schwefelsäure-Verfahrens in den Grossbetrieb überhaupt geführt worden ist. Doch dieser Kampf war noch nicht der letzte. Bei der Uebertragung des Verfahrens in einen noch grösseren Maassstab stellten sich von Neuem Störungen in der Gasreinigung ein, deren Ursachen fast ebenso räthselhaft und nicht vorhersehbar waren, als die vorhin genannten.

Bei voller Ausnützung der Kiesöfen traten Nebelbildungen auf, die jedem Versuche, sie niederzuschlagen, spotteten. Ihr Grund wurde schliesslich nach langem Suchen in sehr geringen Mengen Nebel von unverbranntem Schwefel gefunden. Dieser Schwefel erwies sich

ähnlich wie rasch abgekühlter Schwefelsäurenebel als nur ausserordentlich schwer niederschlagbar. Wie aber sollte Schwefel schädlich wirken, da er doch im Contactapparate einfach zu schwefeliger Säure und Schwefeltrioxyd verbrennen musste? Die Erklärung besteht darin, dass der Schwefelnebel sich wiederum als arsenhaltig erwies. Auch er musste deshalb unbedingt entfernt werden.

Ein radicales Mittel hierzu wurde schliesslich in einer gehörigen Mischung der noch heissen Röstgase gefunden, sodass die Verbrennung auch der letzten Spuren Schwefel gesichert war. Diese Mischung wird am zweckmässigsten durch Einblasen von Wasserdampf vorgenommen, was noch weitere nicht minder wichtige Vortheile im Gefolge hat. Es wird nämlich die in den Gasen vorhandene gasförmige, hochprocentige Schwefelsäure verdünnt, wodurch sie sich weder in den Vorkühlungen condensirt und diese alsdann auch nicht mehr unter Bildung von Arsenwasserstoff angreift, noch auch die bleiernen Hauptkühlungen in Folge ihrer geringen Concentration bei ihrer Verflüssigung zerstört. Ausserdem wird hierdurch die Bildung harter Flugstaubkrusten in den Kanälen und Kühlanlagen verhindert, die sonst leicht zu Verstopfungen Anlass geben.

Mit der Aufgabe der Regenerirung unwirksam gewordener Contactmasse beschäftigen sich zwei Patente¹⁾ der Actiengesellschaft für Zinkindustrie vorm. Wilhelm Grillo und Schröder. Diese Verfahren gehen von der Voraussetzung aus, dass es praktisch unmöglich sei, alle Unreinigkeiten aus dem Gase zu entfernen. Das eine Verfahren schlägt deshalb die Anwendung löslicher Salze als Unterlage für die Contactmasse vor, damit das verdorbene Platin wieder regenerirt werden könne, während das andere Verfahren darin besteht, die verdorbene Contactmasse durch Anwendung von Chlorgas wieder zu beleben.

III. Kühlung.

Wir kommen nun zu dem weiteren für den Contactprocess wichtigen Principe, der zielbewussten Entfernung der überschüssigen und schädlichen Reactionswärme.

Wie Ihnen bekannt, ist der chemische Verlauf des Contactprocesses exothermisch und wird durch die Formel:



ausgedrückt.

Dieser grossen Wärmeentwicklung wurde nun bisher in der Technik der rauchenden Schwefelsäure nur geringe Beachtung geschenkt. Zwar findet sich in Lunge's Handbuch der Soda-Industrie

¹⁾ D. R.-P. 115 333; D. R.-P. 102 244.

ein Hinweis auf ein Verfahren, das darin bestehen soll, ein Gemisch von reiner schwefeliger Säure und Luft nur auf die für den Contact-process erforderlichen Temperaturen zu erhitzen und alsdann in einem nicht mehr weiter zu heizenden, sondern nur vor Abkühlung möglichst zu schützenden Contactapparat zu leiten, der ähnlich einem Deacon-Chlorapparat mit platinirten Thonkugeln gefüllt war. Aber hier handelte es sich um ein höchst concentrirtes Gasgemisch, das ca. 25 Vol.-Procent schwefelige Säure enthielt, und es konnten hieraus Schlüsse auf die Verhältnisse bei 3–4-mal schwächeren Röstgasen nicht gezogen werden. Es wurde im Gegentheil allgemein für nothwendig erachtet, die Contactapparate bei Anwendung gewöhnlicher Gasgemische nicht etwa nur vor Abkühlung zu schützen, sondern sie direct auf Rothgluth zu heizen.

Demgemäss waren die von uns anfänglich constuirten Contactapparate mit entsprechenden Heizvorrichtungen versehen. Zur Ersparniss von theurem Platinasbest wurden verticale, nicht zu weite Contactrohre angewendet, da es sich gezeigt hatte, dass in solchen Rohren der Platinasbest mit grösserer Sicherheit gleichmässig vertheilt werden konnte als dies bei weiteren, horizontal liegenden Rohren oder Kesseln der Fall war. Somit bestand der Contactofen aus einem Bündel enger, in der unteren Hälfte mit Contactsubstanz gefüllter eiserner Rohre, wie es durch beistehende, unserer Patentschrift entnommene Zeichnung (Fig. I A) dargestellt ist.

Fig. I A.

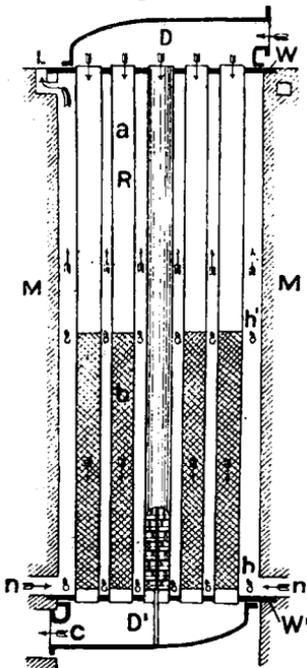
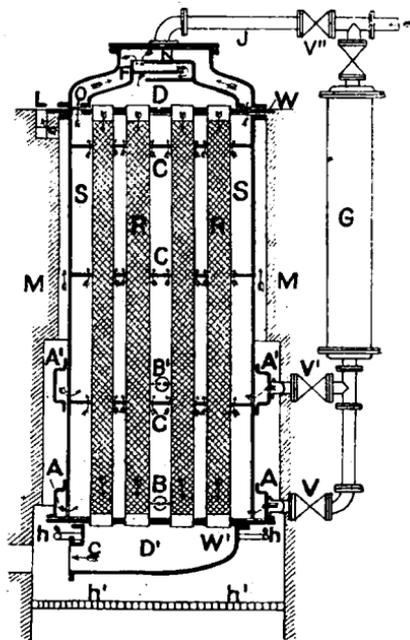


Fig. I B.



Als nun dieser Ofen in der üblichen Weise bei schwacher Rothgluth in Betrieb gesetzt wurde, ergab sich die höchst überraschende Beobachtung, dass nicht nur die Ausbeuten stiegen, sondern dass auch die Stärke des Gasstroms ganz wesentlich erhöht werden konnte, wenn an Stelle heisser Heizgase der unteren Heizung kalte Luft zwischen die Rohre eingeführt und dadurch die Ofentemperatur wesentlich herabgesetzt wurde.

Durch diesen Versuch war der Weg¹⁾ zu einem rationellen Betrieb der Contactöfen gezeigt, denn es war gerade das Gegentheil der seitherigen Arbeitsweise als das Richtige erkannt worden. Die Oefen mussten in regulirbarer Weise abgekühlt werden, wenn sie das Maximum an quantitativem Umsatz und an Leistungsfähigkeit erreichen sollten.

Das Arbeiten an einem solchen Ofen geschah nun in der Weise, dass bei Beginn des Betriebes der kalte Ofen zunächst mit beiden Heizungen h und h^1 angeheizt wurde. Sobald aber der Ofen in Betrieb gesetzt war, wurde die untere Heizung h gelöscht und kalte Luft an der Contactmasse vorbeigeleitet, sodass einerseits eine Kühlung derselben bewirkt wurde und andererseits durch den aufsteigenden, heiss gewordenen Luftstrom eine Vorheizung der zuströmenden kalten Gase erfolgte, welche nur noch durch die Heizung h^1 vervollständigt zu werden brauchte.

Wie der Augenschein zeigte, geriethen hierbei nur mehr die obersten Schichten der Contactmasse in gelindes Glühen, und es stellte sich mit dem Fortschreiten der Gase ein für die Vollendung der Reaction günstigster Temperaturzustand ein.

Die Ihnen hier vorgeführte, einfache, technische Arbeitsweise und die Ofenconstruction hat sich Jahre hindurch bewährt; sie gestattet zudem durch directe Beobachtung des Rohrbündels den Temperaturzustand auch ohne Pyrometer zu verfolgen.

Weitere Studien ergaben, dass die Wärmemenge, die dem Contactprocess ohne Schaden entzogen werden konnte, so bedeutend war, dass es möglich erschien, die Röstgase selbst als kühlendes Gas zu verwenden, und hierdurch die überschüssige Reactionswärme direct zur Vorheizung der kalten Röstgase nutzbar zu machen. Auf diese Weise entstand der in unserem deutschen Patent in verschiedenen Variationen beschriebene Apparat, wie er z. B. durch die Fig. IB (S. 4084) charakterisirt ist.

Eine andere Wärmeausnutzung beschreibt ein Patent der Höchster Farbwerke²⁾, nach welchem die Wärme derjenigen Gase gewonnen wird, welche die Contactkammer verlassen haben.

¹⁾ D. R.-P. 113932, 3. Juni 1898.

²⁾ D. R.-P. 105876.

Betrachten wir nun die Wirkungen des Kühlungsverfahrens näher, so finden wir, dass mit ihm wesentlich vier wichtige Vortheile erreicht werden:

1. Eine Ueberhitzung der Apparate wird vermieden und ein solcher Temperaturzustand erhalten, der die Erzielung der theoretisch möglichen, höchsten Ausbeuten gewährleistet, nämlich solche von 96—98 pCt.

2. Die eisernen Apparate werden durch den kälteren Gang der Reaction vor dem vorzeitigen Verbrennen geschützt.

3. Die Contactmasse wird vor Ueberhitzung bewahrt und behält jahrelang ihre gleiche Wirksamkeit.

4. Die absolute Leistungsfähigkeit der Contactmasse, und somit der Apparate, wird ganz beträchtlich erhöht und an ihre oberste Grenze gebracht, weil immer neue Gasmengen der Contactmasse ohne Ueberhitzung derselben zugeführt werden können, und die Contactmasse selbst ferner in einen für ihre grösste Leistungsfähigkeit günstigsten Temperaturzustand versetzt wird.

Bei zu heissem Gange des Ofens hat man also nicht mehr, wie früher, nöthig, den zu verarbeitenden Gasstrom selbst zu vermindern, sondern man regulirt seine kühlende Wirkung durch Veränderung seiner Menge oder seiner Eintrittstemperatur in den Kühlmantel oder durch entsprechende Wahl der Eintrittsstelle u. s. w.

Ein wesentliches Kennzeichen des neuen Verfahrens ist ferner, dass die Reaction ohne Ueberdruck vorgenommen wird. Es sei daran erinnert, dass nach früheren Anschauungen der Einfluss indifferenten Gase den quantitativen Verlauf der Reaction verhindern sollte, sodass man glaubte, diesen schädlichen Einfluss durch Anwendung stark comprimirt Gase compensiren zu müssen.

Ein solcher Einfluss ist jedoch entweder nicht vorhanden; oder praktisch ohne Belang. Es hat nicht die geringsten Schwierigkeiten, unter richtigen Bedingungen auch ohne Ueberdruck einen nahezu quantitativen Umsatz von Schwefeligsäure in Schwefelsäureanhydrid zu erreichen.

Diese Thatsache ist aber praktisch von grosser Bedeutung; denn, wenn es sich darum handelt, mit dem Kammerverfahren zu concurriren, so muss jede grössere Ausgabe vermieden werden.

Für einen rationellen Betrieb ist es aber andererseits unerlässlich nothwendig, dass das Gas gezwungen wird, die Contactmasse selbst zu durchdringen, um mit ihr in innigste Berührung zu kommen. Bei der lockeren Beschaffenheit des Platinasbestes war aber hiermit ein festes Zusammenschieben desselben unvermeidlich, wodurch wiederum für das Durchdringen der Gase ein grosser Widerstand hervorgerufen wurde.

Es kam also darauf an, den Druck in der Contactmasse auf ein Minimum herabzumindern, ohne jedoch dem Gase einen anderen Weg als durch die Contactmasse selbst frei zu lassen, und dabei die Contactrohre an ihrer Kühlbarkeit nicht zu hindern. Dies wurde nun durch einen sehr einfachen Apparat¹⁾ erreicht, der in (Fig. I A) mit erläutert ist.

Auf perforirten Platten, die auf einem centralen Rundeisenstab aufgefädelt sind, wird die Contactmasse ausgebreitet, und der Druck der einzelnen Schichten auf einander wird durch eingeschobene kleine Rohrabchnitte oder Stifte aufgehoben, sodass für den Gasstrom nur der Widerstand der lockeren Contactmasse selbst in Frage kommt, der aber ausserordentlich gering ist, sodass seine Ueberwindung nur sehr geringe mechanische Kraft erfordert.

Diese Art der Füllung hat auch den grossen Vortheil, dass jedes einzelne Rohr auf einen bestimmten, in allen Rohren gleichmässigen und der Prüfung zugänglichen Druck gebracht werden kann, sodass der ganze Apparat, auch wenn er aus sehr vielen solcher Contactrohre besteht, dennoch die absolute Garantie für eine gleichmässige Gasvertheilung und damit günstigsten Reactionsverlauf bietet.

IV. Absorption.

Wir kommen nun zu der Frage nach dem besten Verfahren der Absorption des in den Gasen enthaltenen Schwefeltrioxyds.

Bekanntlich besitzt das Schwefeltrioxyd eine viel grössere Verwandtschaft zu Wasser als zu concentrirter Schwefelsäure, was durch die Wärmetönung zahlenmässig zum Ausdruck kommt.²⁾

Das Natürlichste wäre also, eine Reihe Absorptions-Apparate hintereinander aufzustellen, in welchen die absorbirende Schwefelsäure in Richtung des Gasstroms in ihrer Concentration in der Weise abnimmt, dass in das letzte Gefäss Wasser resp. Kammer Säure oder eine andere verdünnte Schwefelsäure einfliessen, und aus dem ersten Gefässe rauchende Säure oder Schwefelsäure einer üblichen Handelsconcentration ausfliessen würde.

Eine solche Arbeitsweise führt nun aber entgegen aller Wahrscheinlichkeit nicht zur höchsten Leistungsfähigkeit. Es bietet vielmehr grosse Schwierigkeiten, das Schwefelsäureanhydrid vollkommen

¹⁾ D. R.-P. 119059 vom 23. Juli 1898.

²⁾ Bei der Verbindung von 1 kg Schwefelsäureanhydrid mit viel Wasser werden ca. 500 Cal. frei, während bei dem Lösen von 1 kg Schwefelsäureanhydrid in viel Schwefelsäure von 66° Bé. nur ca. 300 Cal. entwickelt werden.

in Wasser oder verdünnter Schwefelsäure zu absorbiren, denn es verlassen dann immer noch beträchtliche Mengen eines schwer niederschlagbaren weisslichen Nebels die Apparate, sodass Verluste entstehen.

Es hat sich nun gezeigt, dass es eine ganz eng begrenzte Concentration der Schwefelsäure giebt, welche im Stande ist, das Schwefelsäureanhydrid momentan und vollkommen zu absorbiren, nämlich diejenige zwischen 97 und 98 pCt. Schwefelsäure.

Wie sie aus der Zusammenstellung der Eigenschaften der Schwefelsäure in dem vergleichenden Curvenbilde Fig. II (S. 4089), ersehen, findet bei der genannten, ich möchte sagen, kritischen Concentration, eine ganze Reihe Aenderungen der Eigenschaften der Schwefelsäure statt.

Zunächst sehen wir, dass die Siedepunktscurve bei dieser Concentration eine höchst merkwürdige scharfe Spitze bildet, die dadurch charakterisirt ist, dass links von ihr Wasser resp. verdünnte Schwefelsäure destillirt, bis die Concentration von ca. $98\frac{1}{3}$ pCt. erreicht ist, wobei diese Säure alsdann von Anfang an bis zu Ende in gleicher Concentration und constant bei ca. 330° wie ein einheitlicher Körper überdestillirt.

Aus allen Concentrationen rechts von diesem Punkte destillirt dagegen Schwefelsäureanhydrid solange ab, bis wiederum die gleiche Concentration von $98\frac{1}{3}$ pCt. erreicht ist.

Auch die Dampfspannung, z. B. bei 100° im Vacuum gemessen, zeigt hier ein Minimum, oder richtiger, sie ist überhaupt mit gewöhnlichen Hilfsmitteln kaum wahrnehmbar, wie aus der Curve ersichtlich ist.

Auch das specifische Gewicht der hydratischen Schwefelsäure erweist sich an diesem Punkte als das höchste. Es findet hier also die grösste Contraction der Schwefelsäure statt.

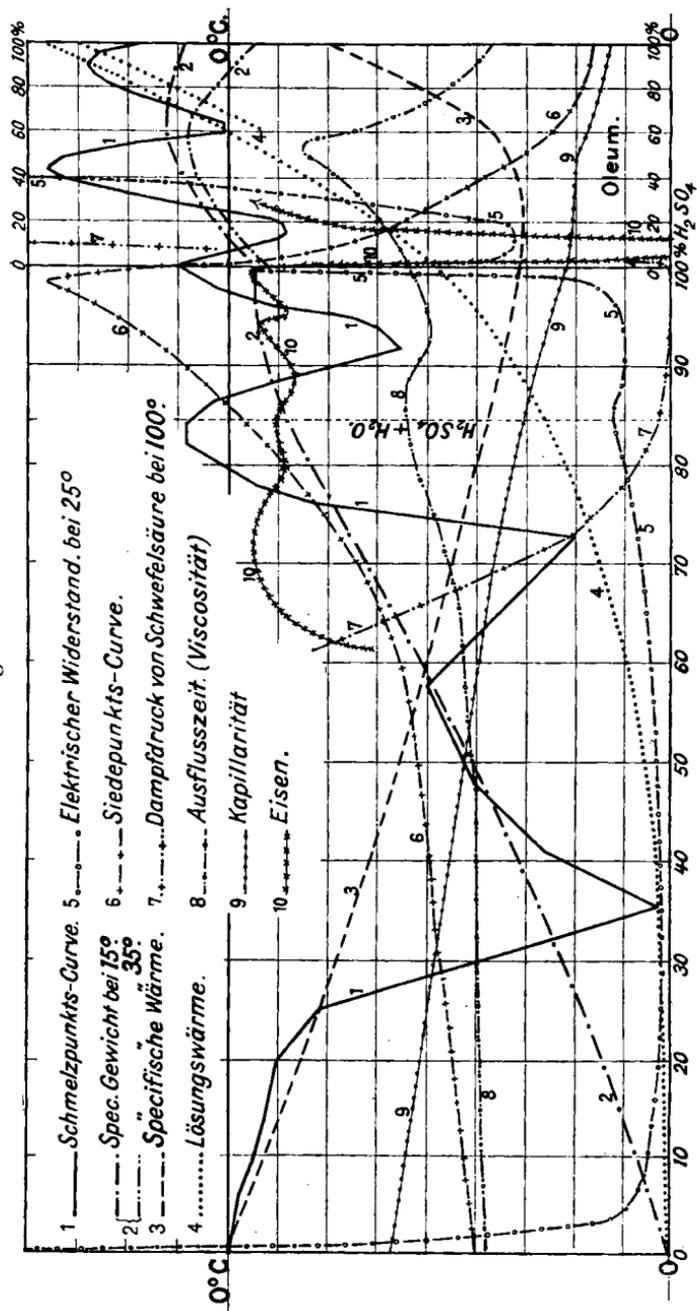
Der elektrische Widerstand beginnt an dieser Stelle, plötzlich zu wachsen und einem dicht vor Monohydrat liegenden Maximum mit auffallend grosser Geschwindigkeit zuzueilen.

Hiermit im Zusammenhange sinkt wiederum bis zu einem gewissen Grade die Angreifbarkeit des Eisens, was für die Haltbarkeit der Apparate natürlich von grösster Wichtigkeit ist.

Die absorbirende Kraft dieser Säureconcentration ist nun derartig heftig, dass es gelingt, einen starken Gasstrom in einem einzigen Apparat vollkommen von seinem Gehalte an Schwefelsäureanhydrid zu befreien, vorausgesetzt aber, dass die Säureconcentration durch einen continuirlichen Zulauf von Wasser oder verdünnter Schwefelsäure und einen continuirlichen Ablauf des gebildeten Ueberschusses an Schwefelsäure stets auf dieser gleichen Höhe von $97-99^{\circ}$ gehalten wird¹⁾.

¹⁾ B. A. S. F. Pat. Anm. B. 28724.

Fig. II.



Zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure muss man alsdann noch ein oder mehrere Absorptionsgefäße vorschalten. Hierbei treten nun wieder höchst bemerkenswerthe Erscheinungen auf.

Eignen sich nämlich zur Darstellung hydratischer Schwefelsäure gusseiserne Gefäße, die gegenüber der genannten Concentration sehr haltbar sind, so ist Gusseisen bei allen rauchenden Säuren nicht mit Vortheil anwendbar, indem es zwar wenig angegriffen, dafür aber, was schlimmer ist, zersprengt wird.

Die Zersprengung des Gusseisens kann sogar ganz plötzlich, oft unter lautem Knall, erfolgen. Diese merkwürdige Erscheinung beruht darauf, dass in die Poren des Gusseisens diffundirendes Oleum dort sein Zerstörungswerk beginnt, indem es unter dem reducirenden Einfluss des Eisens in Schwefligsäure und Schwefelwasserstoff verwandelt wird und eventuell auch noch Kohlensäure aus dem Kohlenstoff des Eisens erzeugt, alles Gase, deren kritische Temperaturen ziemlich niedrig liegen und in Folge dessen im Innern des Gusseisens hohe Spannungen veranlassen. Zerschlägt man ein derartiges Eisenstück, so erkennt man deutlich Schwefligsäure und Schwefelwasserstoff durch den Geruch und beobachtet Gasentwicklung, wenn man es unter eine geeignete Flüssigkeit taucht. Das hier vorliegende Ventilgehäuse zeigt sehr deutlich den Beginn der zersprengenden Wirkung.

Im Gegensatz zu Gusseisen wird Schmiedeeisen von schwachen, rauchenden Säuren bis zu Oleum von ca. 27 pCt. Gehalt relativ stark angegriffen. Diese Angreifbarkeit findet ihre wissenschaftliche Erklärung offenbar in der Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit dieser corrosiven Oleumsorten.

Ein Blick auf die Curve der Leitfähigkeit der verschiedenen concentrirten Säure lehrt, dass nach einem bei Monohydrat in eine scharfe Spitze auslaufendem Minimum der Leitfähigkeit das Oleum wieder stark leitend wird, bei ca. 10–15-procentigem Oleum ein Maximum erreicht, um alsdann ebenso rapid zu unendlich kleinen Werthen herabzusinken. Im nahezu gleichen Sinne verläuft nun aber die Angreifbarkeit des Schmiedeeisens (und auch des Zinks), wie dies aus dem Curvenbilde deutlich hervorgeht.

In Oleum mit ca. 27 pCt. freiem Schwefelsäureanhydrid wird Schmiedeeisen also wieder praktisch vollständig passiv, und es können schmiedeeiserne Apparate viele Jahre für die Fabrication von hochprocentigen Oleumsorten verwendet werden, ohne dass ein wesentlicher Angriff zu bemerken wäre.

Auf diese Beobachtungen gründeten wir ein Verfahren zur Darstellung fast absolut eisenfreier rauchender Schwefelsäure¹⁾.

¹⁾ B. A. S. F. Pat.-Anm. 28290.

Für die Industrie und auch im Allgemeinen besitzt die Schwefelsäure noch eine Reihe anderer bemerkenswerther Eigenschaften, die in dem vorgeführten Curvenbilde veranschaulicht sind.

Das 100-procentige Schwefelsäureanhydrid in ganz reinem Zustande ist bekanntlich nach der ausgezeichneten Arbeit Rudolf Weber's bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, es schmilzt bei 17.7° ¹⁾. Dieses Schwefelsäureanhydrid erhöht seinen Schmelzpunkt nun bei Zuführung geringer Wassermengen und erreicht bei einem Gehalt von ca. 35 pCt. freiem Schwefelsäureanhydrid ein Maximum bei ca. 27° . Diese Angaben beziehen sich jedoch nur auf frisch hergestellte Mischungen, weil länger stehende sich polymerisiren, dann überhaupt nicht mehr schmelzen, sondern erst bei höheren Temperaturen direct sublimiren, indem sie wieder in die gewöhnlichen Modificationen übergehen. Dieses Präparat zeigt die beiden Modificationen neben einander.

Gehen wir mit der Verdünnung noch weiter, so erniedrigt sich der Schmelzpunkt bis auf $0-2^{\circ}$, erreicht hier bei Oleum mit 60–65 pCt. Schwefelsäureanhydrid-Gehalt ein Minimum und steigt alsdann wieder auf ein Maximum von $+36^{\circ}$, das zweifellos der Pyroschwefelsäure, $H_2SO_4 + SO_3$, angehört. Dieser höchste Punkt ist insofern noch interessant, als er mit der grössten Dichte, der grössten Zähigkeit und einem auffallenden Knick in der Curve der capillaren Steighöhen nahezu übereinstimmt.

Bei weiterer Verdünnung kommen wir in das Gebiet der für Eisen corrosiven Oleumsorten mit einem Schmelzpunktminimum von -12° , und es stimmen hier die Curven der elektrischen Leitfähigkeit, der Angreifbarkeit der Metalle und der Schmelztemperaturen dem Sinne nach überein. Die Curve steigt wieder und erreicht ein Maximum bei $+10^{\circ}$ bei der Zusammensetzung Monohydrat. Bei noch weiterer Verdünnung entsteht ein tiefes Abfallen der Erstarrungstemperatur; es wird ein Minimum erreicht von -35° bei einer uns geläufigen Concentration, der sogenannten Schwefelsäure 66° Bé. des Handels, dem Hydrat $2 H_2SO_4 + H_2O$, und alsdann steigt die Curve wieder bis auf $+8^{\circ}$ bei einem Hydrate $H_2SO_4 + H_2O$, um alsdann in grosse Tiefen von unter -50° zu fallen, aus denen sie erst bei 30-procentiger Schwefelsäure wieder herauskommt, um von 20 pCt. Schwefelsäuregehalt ab fast geradlinig dem Nullpunkte zuzueilen. (Nach Thilo scheint auch noch ein Maximum bei 57 pCt. $H_2SO_4 + 4 H_2O$ zu existiren.)

¹⁾ R. Weber fand den Schmelzpunkt bei 14.8° , er hatte aber das Thermometer nicht in der Flüssigkeit. Bei dieser Anordnung schmilzt das Schwefelsäureanhydrid constant bei 17.7° .

Bei der Schmelzpunktscurve ist beachtenswerth, dass jeder Berg einem einfachen Hydrat entspricht, das durch und durch einheitlich erstarrt, während die Thäler Mischungen der benachbarten Hydrate bilden, die sich durch Krystallisation entmischen. Untersucht man die Krystalle der zwischen den oberen Wendepunkten liegenden Concentrationen, so zeigen sie die Zusammensetzung des zugehörigen Maximums. Hierauf gründete Lunge ¹⁾ sein bekanntes Verfahren zur Darstellung von Monohydrat. Ebenso könnte man auch die Hydrate der anderen Gipfelpunkte technisch auf diesem Wege herstellen, wenn dies heute noch von Interesse wäre.

Auch die Curve der specifischen Wärme nimmt einen bemerkenswerthen Verlauf, indem sie nach einem stetigen Fallen bis zu ca. 20-procentigem Oleum wieder ansteigt und bei absolutem Schwefelsäureanhydrid den hohen Werth von 0.77 erreicht.

Dagegen verläuft die Curve der Lösungswärme von Schwefligsäure resp. Schwefelsäure in viel Wasser durchaus stetig, sodass die verschiedenen Hydratbildungen keine wesentliche Wärmetönung zu besitzen scheinen.

Die Curve der Ausflussgeschwindigkeiten gleicher Volume ist insofern beachtenswerth, als Wasser und Schwefelsäureanhydrid fast die gleiche Zähigkeit zeigen. Ihr höchster Gipfel liegt bei der grössten Dichte der rauchenden Schwefelsäure, ein zweiter niedrigerer Wendepunkt bei dem Hydrate $H_2SO_4 + H_2O$.

Die capillaren Steighöhen fallen mit dem Ansteigen der Concentration der Schwefelsäure, doch zeigen sich auch hier bei dem Hydrat $H_2SO_4 + H_2O$ und bei der grössten Dichte kleine Gipfelpunkte.

Wie Sie sehen, bietet die Schwefelsäure eine solche Mannigfaltigkeit in ihren Eigenschaften, dass sie sich besonders als Lehrobject eignen dürfte.

Man hat in den Schmelzpunkterscheinungen ein ausgezeichnetes Beispiel, um die Lehre der eutectischen Lösungen vorzuführen. Man kann an ihr die interessanten Erscheinungen der elektrischen Leitfähigkeit, deren wichtigen Zusammenhang mit rein technischen Fragen, der Angreifbarkeit der Metalle, die Erscheinungen der Lösungswärme, der veränderlichen specifischen Wärme, der verschiedenen Contractionen ihres Volumens, sowie das verschiedene Verhalten gegenüber den Metallen der Eisen- und Kupfer-Gruppe auf die deutlichste und zugleich praktisch werthvollste Weise vorführen.

Auf mehrere dieser Eigenschaften lassen sich analytische, ohne Wage ausführbare Methoden zur Gehaltsbestimmung gründen, die

¹⁾ D. R.-P. 24402.

praktisch oft von Bedeutung sein können, wo das specifische Gewicht versagt.

V. Theorie des Contactprocesses.

Ich gehe nunmehr zu einer näheren Besprechung des Contactprocesses selbst über.

Zu diesem Zwecke lassen Sie mich Ihnen den Verlauf einiger fundamentaler Versuche vor Augen führen.

Betrachten wir zunächst den Reactionsverlauf bei Anwendung eines Röstgases, in welchem ausser Stickstoff ein stöchiometrisches Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff vorhanden ist, bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Stromstärke, so sehen wir, dass ein quantitativer Umsatz der Schwefligsäure in Schwefelsäureanhydrid unter technisch möglichen Bedingungen nicht erreicht wird. Der Verlauf der Reaction ist durch die Curven S und S' auf Fig. III (S. 4095) wiedergegeben, und wir sehen, dass sie je nach der Stromstärke bei 430° ein Maximum von 77—78 pCt. resp. 90—91 pCt. erreichen. Ganz ähnlich verhält sich ein reines Gemisch von Schwefligsäure + Sauerstoff, auch hier ist ein quantitativer Umsatz nicht erreichbar (Curve S'').

Wendet man dagegen ein Gasgemisch an, in welchem der Sauerstoff oder die Schwefligsäure im Ueberschusse vorhanden sind, so gelingt es durch Massenwirkung des einen Bestandtheils, den anderen fast vollständig aus dem Gasgemisch dadurch zu verdrängen, dass er sich mit dem entsprechenden Antheile des überwiegenden Bestandtheils zu Schwefelsäureanhydrid verbindet.

Jeder Schwefelsäurecontactprocess wird also um so besser verlaufen, je mehr Sauerstoff im Verhältniss zur Schwefligsäure sich im Gasgemisch befindet, während der Stickstoff sich ganz indifferent bei der Reaction verhält¹⁾.

Betrachten wir nun das Verhalten eines technischen Röstgases, wie es beim Abrösten von Pyriten erhalten wird und in welchem sich die Schwefligsäure zum Sauerstoff in einem Verhältnisse von ungefähr $2 \text{ SO}_2 : 3 \text{ O}_2$ befindet, entsprechend einer Zusammensetzung von 7 Volumprocenten Schwefligsäure, 10 Volumprocenten Sauerstoff und 83 Volumprocenten Stickstoff. Lassen wir dieses Gasgemisch durch

¹⁾ Die Formel $\text{SO}_2 + \text{O} = \text{SO}_3$ entspricht demnach nicht den hier obwaltenden Verhältnissen, sie muss vielmehr geschrieben werden



wo n zweckmässig nicht kleiner als $= 2$ sein soll.

eine leere, gleichmässig geheizte Porzellanröhre strömen, so sehen wir, dass auch schon hier bei gewissen Temperaturen eine, wenn auch geringe, Bildung von Schwefelsäureanhydrid eintritt.

Das Resultat dieses Versuches ist durch die Curve *P* auf Fig. III graphisch dargestellt.

Als weiteren Versuch füllen wir das Porzellanrohr mit einer Platincontactsubstanz, z. B. platinirtem Asbest¹⁾, und durchschreiten nun alle in Betracht kommenden Temperaturen. Schon bei etwas über 200° zeigen sich jetzt die ersten Spuren von Schwefelsäureanhydrid. Mit dem Steigen der Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der Reaction sehr rasch zu, sodass sich schon bei 380—400° nahezu alle schweflige Säure in Schwefelsäureanhydrid übergeführt vorfindet. Von 400—430° bleibt alsdann der quantitative Verlauf annähernd gleich, indem ca. 98—99 pCt. Umsatz erreicht werden können, alsdann aber tritt ein deutlich sichtbarer Zerfall des Schwefelsäureanhydrids in seine Componenten ein, die Curve fällt wieder, wenn auch nicht so steil wie sie vorher angestiegen war. Bei 700—750° werden nur noch ca. 60 pCt. bis die Hälfte der Schwefligsäure in Schwefelsäureanhydrid übergeführt, und bei ca. 900—1000° erreicht die Curve den Nullpunkt, bei welchem überhaupt eine Reaction zwischen Schwefligsäure und Sauerstoff nicht mehr nachweisbar ist.

Wiederholen wir nun diesen Versuch unter genau den gleichen Verhältnissen, aber unter Anwendung kleinerer Mengen Contactsubstanz, oder, was dasselbe ist, mit grösseren Stromstärken, so erhalten wir eine Curvenschaar 2, 3, 4, 5, 6, deren linkes und rechtes Curvenbild ein ganz verschiedenes Aussehen zeigt. Während nämlich die Curven des Bildungsprocesses von Schwefelsäureanhydrid bis zu ihren höchsten Punkten in gewissen Abständen einander annähernd parallel laufen, genauer betrachtet aber etwas divergiren, was auf einen gemeinsamen Anfangspunkt schliessen lässt, convergiren die Curven auf der Zersetzungseite und vereinigen sich schliesslich alle bei ungefähr der gleichen Temperatur, zwischen 900—1000°, dem Nullpunkt der Reaction.

Verfolgen wir nun die höchsten Punkte der Bildungscurven, so beobachten wir eine eigenthümliche Bewegung der Maxima der Curven mit fallenden Platinmengen in Richtung der steigenden Temperatur, sowie ein gleichzeitiges starkes Abnehmen der höchsten erreich-

¹⁾ Zu einem derartigen Versuch nimmt man zweckmässig so viel 5—10 pCt. Platin enthaltenden Asbest, dass ca. $\frac{1}{2}$ g Platin in der zweiten Hälfte des Rohres vorhanden ist, während der erste Theil leer bleibt und zur Vorheizung der Gase dient.

Fig. III.

Isochroner Verlauf der Reaction $2SO_2 + 3O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 + 2O_2 + 22600 \text{ cal.}$

— Platin-Contact.

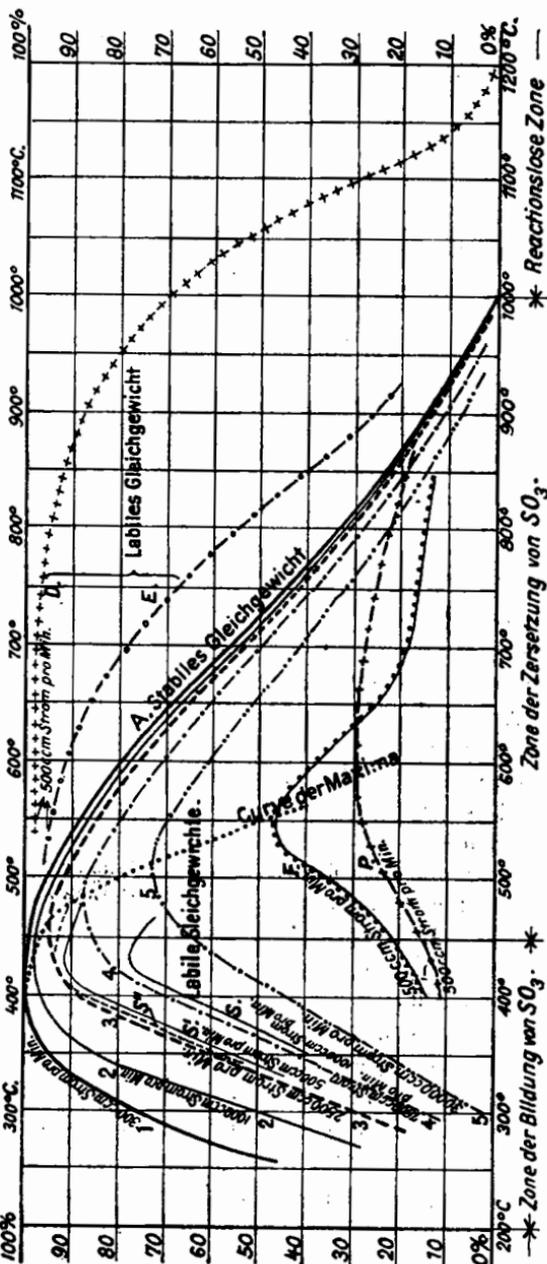
P. Porzellanscherben-Contact.

S.S.' Stöchiometrisches Röstgas $\begin{matrix} 20 \text{ wt\% } SO_2 \\ 10 \text{ " } O \\ 70 \text{ " } N \end{matrix}$

E. SO_3 mit Porzellanscherben-Contact.

F. Abbrand (Fe_2O_3, CuO) Contact.

D. SO_3 im Leeren Porzellanrohr.



baren procentischen Bildung von Schwefelsäureanhydrid. Verbindet man diese Maxima durch eine Curve, so strebt dieselbe auf der linken Seite asymptotisch nach dem theoretisch möglichen Umsatz von 100 pCt., während die rechte Seite auf einen Punkt in der Nähe von 600° gerichtet ist.

Das nahe Zusammenrücken der Curven auf der Zersetzungsseite erweckt nun die Vermuthung, dass der Zerfall des Schwefelsäureanhydrids immer mehr von der angewandten Contactsubstanz unabhängig wird und sich zu einer reinen Function der Temperatur ausbildet.

Die Richtigkeit einer solchen Annahme liess sich nun sehr einfach durch eine Wiederholung des Versuches unter Weglassung des Platins prüfen, jedoch muss hierzu das Gaagemisch vorher in den Zustand der nahezu völligen Umwandlung der Schwefligsäure in Schwefelsäureanhydrid vor Beginn des Versuches gesetzt werden.

Dieser Versuch wurde ausgeführt, ergab aber ein sehr überraschendes Resultat. Es wurde nämlich die Curve *D* erhalten, welche wie Sie sehen, um mehrere 100° nach rechts verschoben ist und erst bei 800—900° stark abfällt, ohne jedoch den Nullpunkt bei den zur Verfügung stehenden Temperaturen (1100—1200°) völlig zu erreichen.

Das einmal gebildete Schwefelsäureanhydrid erweist sich also bei Abwesenheit von Contactsubstanzen als gegen hohe Temperaturen sehr beständig.

Aber es liegt hier ein labiles Gleichgewicht vor, welches sich beim Hinzutritt irgend einer Contactsubstanz alsbald ändert und der stabilen Gleichgewichtsmenge zustrebt. Die Curve *E* zeigt diese Beeinflussung, die in der allmählichen Annäherung der Curve *D* an *A* besteht, indem der gleiche Versuch unter Verwendung einer mit Porzellanscherben angefüllten Röhre in gleicher Weise wie bei Curve *D* wiederholt wurde. Es erinnern diese Erscheinungen an diejenigen der Uberschmelzung und des Siedeverzugs. Porzellan und andere Körper erwiesen sich also bei diesen Temperaturen als ähnliche Katalysatoren wie das Platin.

Immerhin bleibt es aber ausserordentlich bemerkenswerth, dass bei den hier angewandten hohen Temperaturen der hellen Rothgluth derartige starke Verzögerungen in der glatten Erreichung des stabilen Gleichgewichtes noch vorhanden sein können.

Wie wir vorhin gesehen haben, ist die Bildungsreaction der Curven 1, 2, 3, 4 von der Zeitdauer der Berührung des Gases mit der Contactsubstanz abhängig.

Wir haben nun ein sehr geeignetes Mittel, uns über die Geschwindigkeiten der Bildungsreaction eine klare Vorstellung zu machen,

wenn wir den Verlauf bei verschiedener Zeitdauer isotherm construiren, wobei wir auf der X-Achse die Zeitdauer, oder was dasselbe ist, die Platinmenge, auf der Y-Achse wiederum die in Schwefelsäureanhydrid übergeführte Menge Schwefelsäure auftragen.

Auf diese Weise erhalten wir ein Curvenbild, Fig. IV (S. 4098), aus welchem wir sofort z. B. entnehmen können, welche Zeit oder welche Menge Platin bei einer bestimmten Temperatur zu einem bestimmten Umsatze von Schwefelsäure zu Schwefelsäureanhydrid erforderlich ist. Der Verlauf der Curven lehrt uns ferner, dass diese bei Null beginnen und parallel zur X-Achse asymptotisch verlaufen, indem sie dem der Temperatur entsprechenden Maximum zustreben.

Wir sehen weiter, dass die Curven mit steigender Temperatur und mit steigendem Gehalt an Schwefelsäure sich immer stärker krümmen, sich aber dabei immer mehr von dem vollkommenen Umsatze entfernen. Schliesslich wird die Anfangsgeschwindigkeit so gross, dass der Beginn der Curven bei höheren Temperaturen mit der Y-Achse fast zusammenfällt.

Das erste Auftreffen der Röstgase auf die Contactmasse muss also mit einer sehr heftigen Reaction verbunden sein, und es tritt alsdann die schon erwähnte starke Selbsterhitzung der ersten Antheile der Contactmasse ein, welche je nach der Art der Aussenkühlung sich eventuell bis zur sichtbaren Gluth steigern kann.

Aus dem Verlauf der Curven folgt ferner, dass bei der früher allgemein angewandten Glühtemperatur der Contactöfen die Erzielung eines quantitativen Verlaufs der Reaction schon aus diesem Grunde nicht möglich war, und dass es nur das Schwefeltrioxyd selbst ist, das eine stark verzögernde Wirkung auf die Geschwindigkeit der Reaction ausübt.

Als das wichtige Resultat dieser Versuche haben wir also eine Linie der stabilen Gleichgewichte erhalten, die das ganze Temperaturgebiet in 2 Theile theilt.

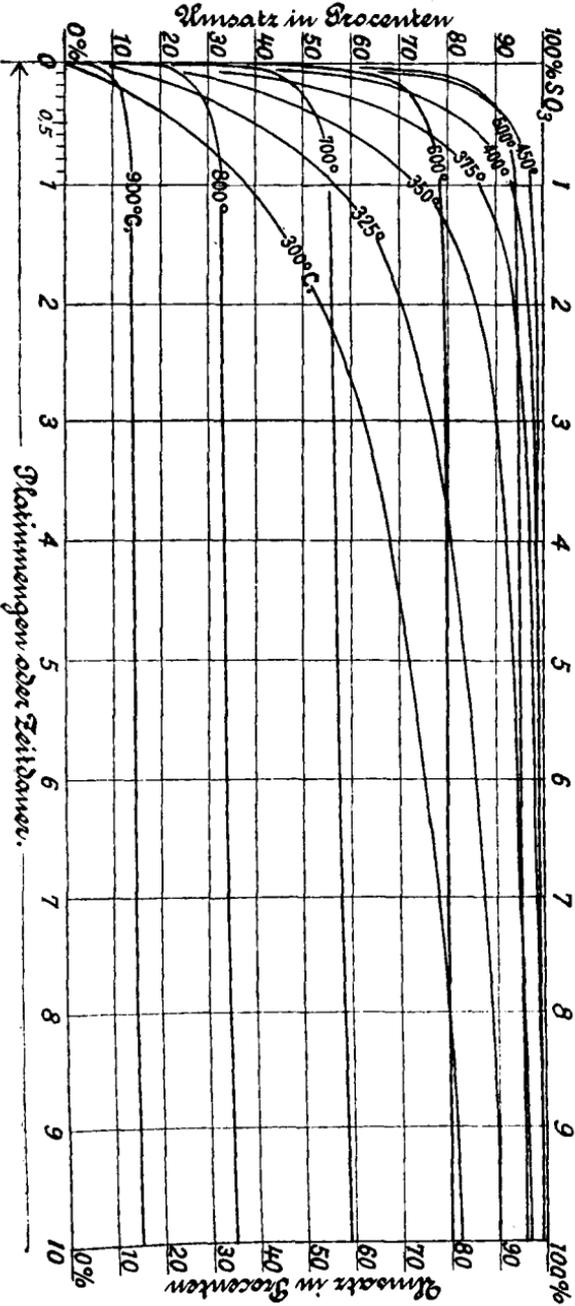
Das Gebiet unterhalb 200° und oberhalb $900\text{--}1000^{\circ}$ kann im technischen Sinne als reactionslos bezeichnet werden; zwischen 200° und 450° vollzieht sich vorwiegend die Bildungsreaction, während von hier ab die Zersetzung des Schwefelsäureanhydrids mit sehr grosser Reaktionsgeschwindigkeit zur Geltung kommt.

Aus diesen Thatsachen können nun auch wichtige technische Schlüsse gezogen werden. Denn, wenn auch die Grenzlinie A nur für ein bestimmtes technisches Gasgemisch ermittelt worden ist, so werden doch die verschiedenen, praktisch in Frage kommenden Fälle kaum einen allzugrossen Einfluss auf die Lage dieses stabilen Gleichgewichtes ausüben können.

Fig. IV

Isothermer Verlauf der Reaction $2SO_2 + 3O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 + 2O_2$.

Reaktionsgeschwindigkeit.



Es ist nun klar, dass diese Grenzlinie von der Art des Contactmittels theoretisch und praktisch genommen unabhängig sein muss, woraus folgt, dass nur diejenigen Contactsubstanzen im Stande sein werden, in einer Operation einen nahezu quantitativen Verlauf der Reaction herbeizuführen, die bei den Temperaturen der Bildungszone, also unter ca. 450°, ihre höchste Wirksamkeit besitzen. Alle Contactsubstanzen, die erst jenseits dieser Temperatur ihre maximale Kraft entfalten, werden niemals die Reaction zu einem quantitativen Ergebnisse zu führen vermögen, auch wenn sie noch so lange mit den Gasen in Contact bleiben würden.

Bis heute aber giebt es nur eine Contactsubstanz, welche die genannten Bedingungen erfüllt, und das ist das Platin, welches auch durch kein anderes Metall der Platingruppe mit auch nur annähernd gleichem Erfolg ersetzt werden kann.

Am Schlusse meines Vortrages angelangt, sei es gestattet, Ihnen auch noch vor Augen zu führen, welchen Aufschwung die Schwefelsäurefabrication allein in unserer Fabrik seit Auffindung des beschriebenen Contactverfahrens genommen hat.

Die jährliche Production an Schwefelsäureanhydrid betrug:

im Jahre 1888	18500 tons
» » 1894	39000 »
• » 1899	89600 »
• » 1900	116000 »

Zum Aufbau eines solchen Werkes wären die Kräfte eines Einzelnen natürlich zu schwach gewesen, und es bedurfte der grossartigen Hilfsmittel einer Fabrik, wie die Badische Anilin- und Soda-Fabrik, geleitet von dem weitschauenden Blick eines Heinrich Brunck, der reichen Erfahrungen eines Gustav Jacobsen und der sachkundigen Hilfe hervorragender Ingenieure, um die beschriebenen Erfolge zu erzielen, zur Ehre der vaterländischen Industrie.

1. Schmelztemperaturen.

Zur Bestimmung der Schmelztemperaturen wurde ein die Säure enthaltender Glaszylinder (grosses Reagenzglas), in welchem sich ein bewegliches, in $\frac{1}{10}$ -Grade getheiltes Thermometer befand, in ein kühlendes Bad getaucht.

Hierbei wurde nun zunächst diejenige Temperatur beobachtet, auf welche die Säure unter Umrühren abgekühlt werden konnte, ohne zu

~~erstarren~~ (Unterschmelzung) (s. die beigeheftete Curve). Sobald die ersten Krystalle sich bildeten, wurde das Gefäß aus dem kühlenden Bade herausgenommen und nun unter Umrühren die höchste Temperatur beobachtet, auf welche das Thermometer stieg, um auch bei weiterer Erstarrung der Flüssigkeit constant zu bleiben (Schmelztemperatur s. Tabelle). Alsdann wurden die Crystalle wiederum langsam durch vorsichtiges Erwärmen eingeschmolzen und die Temperatur beobachtet, bei welcher der letzte Rest schmolz (Uberschmelzung s. Curve).

Schmelzpunkte der Schwefelsäure und des Oleums
von 0–100 pCt. SO₃.

Schwefelsäure				Oleum	
Ges. SO ₃ pCt.	Schmp.	Ges. SO ₃ pCt.	Schmp.	SO ₃ frei pCt.	Schmp.
1	— 0.6 ⁰	69	+ 7.0 ⁰	0	+ 10.0 ⁰
2	— 1.0	70	+ 4.0	5	+ 3.5
3	— 1.7	71	— 1.0	10	— 4.8
4	— 2.0	72	— 7.2	15	— 11.2
5	— 2.7	73	— 16.2	20	— 11.0
6	— 3.6	74	— 25.0	25	— 0.6
7	— 4.4	75	— 34.0	30	+ 15.2
8	— 5.3	76) sog.	— 32.0	35	+ 26.0
9	— 6.0	77) 66 ⁰	— 28.2	40	+ 33.8
10	— 6.7	78) B ₆ .	— 16.5	45	+ 34.8
11	— 7.2	79	— 5.2	50	+ 28.5
12	— 7.9	80	+ 3.0	55	+ 18.4
13	— 8.2	81	+ 7.0	60	+ 0.7
14	— 9.0	81.63	+ 10.0	65	+ 0.8
15	— 9.3	82	+ 8.2	70	+ 9.0
16	— 9.8	83	— 0.8	75	+ 17.2
17	— 11.4	84	— 9.2	80	+ 22.0
18	— 13.2	85	— 11.0	85	+ 33.0 (27 ⁰ *)
19	— 15.2	86	— 2.2	90	+ 34.0 (27.7 ⁰)
20	— 17.1	87	+ 13.5	95	+ 36.0 (26 ⁰)
21	— 22.5	88	+ 26.0	100	+ 40.0 (17.7 ⁰)
22	— 31.0	89	+ 34.2		
23	— 40.1	90	+ 34.2		
—	} unter	91	+ 25.8		
—		92	+ 14.2		
61	— 40.0	93	+ 0.8		
62	— 20.0	94	+ 4.5		
63	— 11.5	95	+ 14.8		
64	— 4.8	96	+ 20.3		
65	— 4.2	97	+ 29.2		
66	+ 1.2	98	+ 33.8		
67	+ 8.0	99	+ 36.0		
68	+ 8.0	100	+ 40.0		

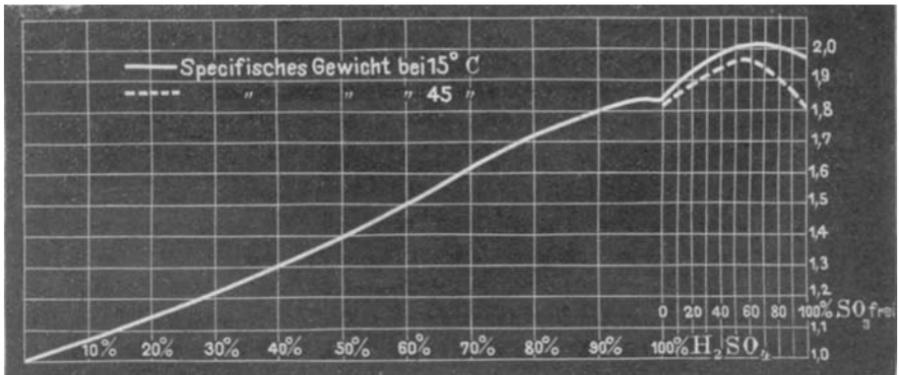
*) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Schmelzpunkte des noch nicht polymerisirten, frisch hergestellten Oleums.

2. Spezifisches Gewicht.¹⁾

Methode: Wägung mit Messinggewichten in Luft bei 15° in einem mit Wasser von 15° ausgewogenen enghalsigen Messkolben von $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt. Bei diesen Bestimmungen wurde ich von den Herren Dr. Seitz und Dr. Slama unterstützt.

Spezifisches Gewicht der rauchenden Schwefelsäure bei 35°.

Ges. SO ₃ pCt.	SO ₃ frei pCt.	Spec. Gew.	Ges. SO ₃ pCt.	SO ₃ frei pCt.	Spec. Gew.
81.63	0	1.8186	91.18	52	1.9749
81.99	2	1.8270	91.55	54	1.9760
82.36	4	1.8360	91.91	56	1.9772
82.73	6	1.8425	92.28	58	1.9754
83.09	8	1.8498	92.65	60	1.9738
83.46	10	1.8565	93.02	62	1.9709
83.82	12	1.8627	93.38	64	1.9672
84.20	14	1.8692	93.75	66	1.9636
84.56	16	1.8756	94.11	68	1.9600
84.92	18	1.8830	94.48	70	1.9564
85.30	20	1.8919	94.85	72	1.9502
85.66	22	1.9020	95.21	74	1.9442
86.03	24	1.9092	95.58	76	1.9379
86.40	26	1.9158	95.95	78	1.9315
86.76	28	1.9220	96.32	80	1.9251
87.14	30	1.9280	96.69	82	1.9183
87.50	32	1.9338	97.05	84	1.9115
87.87	34	1.9405	97.42	86	1.9046
88.24	36	1.9474	97.78	88	1.8980
88.60	38	1.9534	98.16	90	1.8888
88.97	40	1.9584	98.53	92	1.8800
89.33	42	1.9612	98.90	94	1.8712
89.70	44	1.9643	99.26	96	1.8605
90.07	46	1.9672	99.63	98	1.8488
90.44	48	1.9702	100.00	100	1.8370
90.81	50	1.9733			



¹⁾ Siehe auch Lunge und Isler, Lunge's Handbuch, 1893 S. 107, und W. Kohlrausch, Wied. Ann. 17, 69 [1882].

Specifisches Gewicht der concentrirten und rauchenden
Schwefelsäure bei 15° und 45°.

H ₂ SO ₄ pCt.	Ges. SO ₃ pCt.	SO ₃ frei pCt.	Spec. Gew. bei 15°	Spec. Gew. bei 45°
95.98	78.35	—	1.8418	—
96.68	78.92	—	1.8429	—
96.99	79.18	—	1.8431	—
97.66	79.72	—	1.8434 Max.	—
98.65	80.53	—	1.8403	—
99.40	81.14	—	1.8388 Min.	—
99.76	81.44	—	1.8418	—
100.00	81.63	0.0	1.8500	1.822
—	83.46	10.0	1.888	1.858
—	85.30	20.0	1.920	1.887
—	87.14	30.0	1.957	1.920
—	88.97	40.0	1.979	1.945
—	90.81	50.0	2.009	1.964 Max.
—	92.65	60.0	2.020 Max.	1.959
—	94.48	70.0	2.018	1.942
—	96.32	80.0	2.008	1.890
—	98.16	90.0	1.990	1.864
—	100.00	100.0	1.984	1.814

3. Specifische Wärme ¹⁾.

Methode: Als Calorimeter diente ein mit Kammzugwolle isolirtes Gefäß aus Zinkblech, welches 2 kg Wasser von Zimmertemperatur (ca. 18°) enthielt. In einem Glaskolben wurde 1 kg der zu bestimmenden Säure auf etwas über 35° erwärmt, alsdann unter Umschütteln auf 35° abkühlen gelassen (geaichtes, in ¹/₁₀-Grade getheiltes Thermometer) und nun rasch in das Calorimeterwasser gebracht und wieder unter Umschütteln bis auf 25° abkühlen gelassen und aus dem Calorimeter entfernt. Die Temperaturmessung im Calorimeter geschah durch ein Beckmann'sches, in ¹/₁₀₀-Grade getheiltes Thermometer, dessen Skalaeintheilung geprüft war.

Der gefundene Werth wurde durch den Wärmewerth des benutzten Theils des Calorimeters und des Glaskolbens corrigirt.

Beispiel: 1 kg Oleum 70 pCt. SO₃ frei wurde von 35° auf 25° in 2 kg Wasser abgekühlt. Es wurden in 4 Versuchen gefunden:

2.41°
2.41°
2.41°
2.42°

Durchschnitt $\frac{2.4125^\circ}{2} = 4.825 \text{ Cal.}$

Correctur für Calorimeter: $+ 0.045$
4.8700

Correctur für Glaskolben: $- 0.1500$

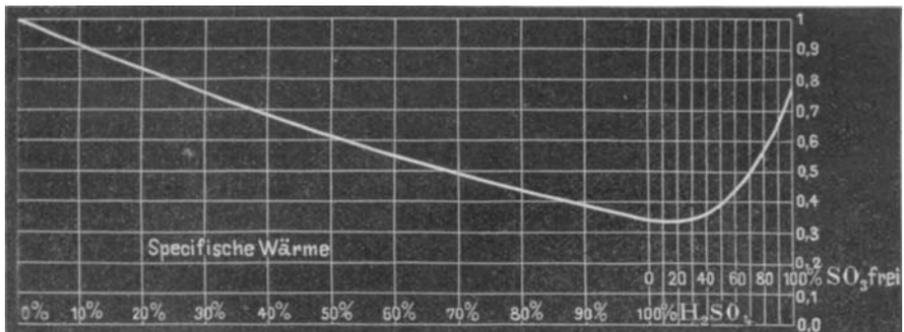
Specifische Wärme: $\frac{4.7200}{10} = 0.472$ bei $35/25^\circ$.

¹⁾ Die Werthe für hydratische Schwefelsäure, siehe Lunge's Handbuch 1893, p. 123.

Specificische Wärme.

Ges. SO ₃ pCt.	SO ₃ frei pCt.	Spec. Wärme	Ges. SO ₃ pCt.	SO ₃ frei pCt.	Spec. Wärme
76.8	—	0.3691*	91	51.00	0.370
78.4	—	0.3574*	92	56.45	0.400
80	—	0.350	93	61.89	0.425
80.0	—	0.3574*	93.3	63.5	0.4825*
81.5	—	0.3478*	94	67.34	0.455
82	2.0	0.345	94.64	70.6	0.4730*
83.46	10.0	0.3417*	95	72.78	0.495
84	12.89	0.340	96	78.23	0.535
85.48	20.95	0.3391*	96.52	81.0	0.5598*
86	28.78	0.340	97	83.67	0.590
87.13	29.74	0.3392*	97.99	88.6	0.6526*
88	34.67	0.350	98	89.12	0.650
88.75	38.75	0.3498*	99	94.56	0.710
90	45.56	0.360	99.8	98.9	0.7413*
90.1	46.1	0.3599*	100	100.0	0.770
90.73	49.4	0.3660*			

Die mit * bezeichneten Zahlen sind beobachtete Werthe, die anderen sind graphisch hieraus ermittelt.



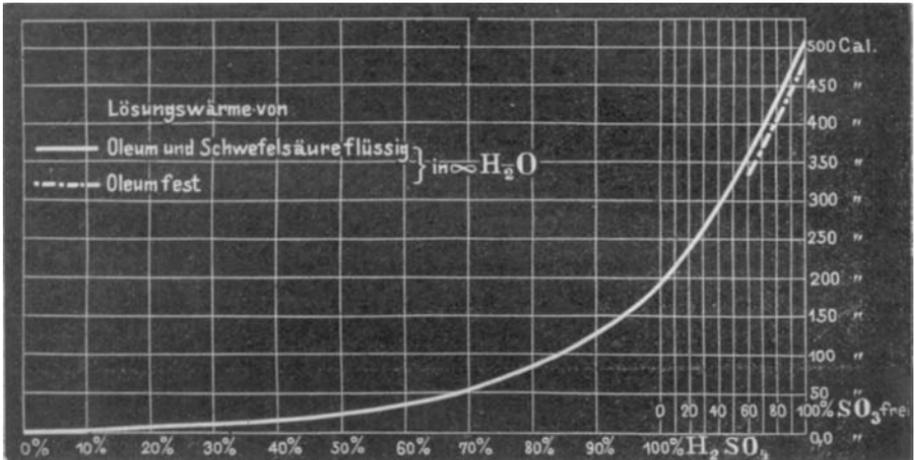
4. Lösungswärme.

Methode: Das Calorimeter bestand aus einem ca. 8 Liter fassenden Glaskolben, welcher in ein Blechgefäß unter sorgfältigster Isolation mit Kammzugwolle bis an den Hals eingesetzt war und 5–6 kg Wasser von Zimmertemperatur (18–22°) enthielt. Das ganze Calorimeter konnte am äusseren Blechgefässe erfaßt und umgeschüttelt werden. Zur Anwendung kamen je nach der Concentration 40–15 g Säure, die in einer mit zwei capillaren Ausgängen versehenen dünnwandigen Glaskugel eingeschlossen waren. Die Säure wurde alsdann nach dem Abbrechen der beiden capillaren Enden eventl. mit Hilfe von trockner Druckluft so rasch als angängig unter die Oberfläche des Wassers des Calorimeters ausfliessen gelassen. Die Glaskugel und ihre angesetzten capillaren Röhren wurden schliesslich rasch zertrümmert und ebenfalls in das Calorimeter geworfen. Als-

dann wurde umgeschüttelt und die höchste Temperatur an einem in $\frac{1}{100}$ -Grade getheilten Beckmann'schen Thermometer abgelesen. Der gefundene Werth wurde durch den Wärmewerth des Calorimeters und Thermometers corrigirt.

Die Gewichte wurden nicht auf den leeren Raum reducirt, weil diese Correctur weniger als $\frac{1}{10}$ der Versuchsfehler beträgt.

Die Säuren wurden doppelt an zwei von einander unabhängigen Stellen titirt und das Mittel genommen.



Beispiel: 40.247 g Oleum 91.07 pCt. SO₃ = 51.38 pCt. SO₃ frei
 43.758 » » 91.07 » » = 51.38 » » •

Temperaturzunahme im Calorimeter, beschickt mit 5 kg H₂O:
 2.610°; 2.835°.

Gemessene Calorien	13.050	14.175
Calorimeterwerth	+ 0.155	+ 0.1647
	<u>13.205</u>	<u>14.3397</u>
Entwickelte Calorien	328.09	327.70
Endgültiger Werth	<u>327.895 Cal.</u>	

Bei der Bestimmung der Lösungswärme der festen, aber erst unter Zimmertemperatur vollständig erstarrenden Oleumsorten wurde natürlich der hierdurch im Calorimeter bedingte Wärmeverlust berücksichtigt.

Die Bestimmungen wurden auch im grossen Maassstabe angestellt. Auf einer geachteten Brückenwaage wurde ein hölzernes Fass von 500 L Inhalt mit 400 kg Wasser gefüllt und mit einem hölzernen Deckel verschlossen. Das Wasser in diesem Calorimeter blieb nach dem Durchrühren mit einem hölzernen Rührer ausserordentlich lange in seiner Temperatur constant. Alsdann wurde eine entsprechende

Menge Säure, ca. 1–2 kg, einfließen gelassen und die Temperatur mit einem Beckmann'schen, in $\frac{1}{100}$ -Grade getheilten Thermometer gemessen. Die Resultate beider Methoden stimmten sehr gut überein, sie sind deshalb auch nicht getrennt gehalten worden. Bemerket sei aber, dass das Arbeiten im grossen Maassstabe viel einfacher und bei genügender Genauigkeit der Waagen mindestens so genau ist wie das übliche in kleinen Verhältnissen.

Lösungswärme.
Beobachtete Werthe.

H ₂ SO ₄ pCt.	SO ₃ pCt.	SO ₃ frei pCt.	Cal.
50.32	41.07	—	40.45
60.18	49.12	—	65.46
63.86	52.13	—	79.05
70.24	57.33	—	110.05
73.76	60.21	—	132.3
76.86	62.74	—	151.4
79.41	64.82	—	171.7
99.88	81.62	0.0	194.06
—	83.49	10.12	221.4
—	85.26	19.75	245.27
—	87.31	30.91	277.6
—	89.08	40.55	299.05
—	91.05	51.28	327.9
—	92.67	60.10	361.4
—	94.72	71.26	393.6
—	96.62	81.60	433.5
—	98.48	97.81	470.6
—	99.64	99.48	491.1

Lösungswärme von festem Oleum.
Beobachtete Werthe.

Ges. SO ₃ pCt.	SO ₃ frei pCt.	Cal.
89.4	42.3	271.0
90.73	49.53	303.2
92.5	59.2	330.4
94.5	70.1	369.2
96.28	79.75	408.8
98.14	97.32	436.1
99.54	99.34	481.4
99.84	99.77	486.0

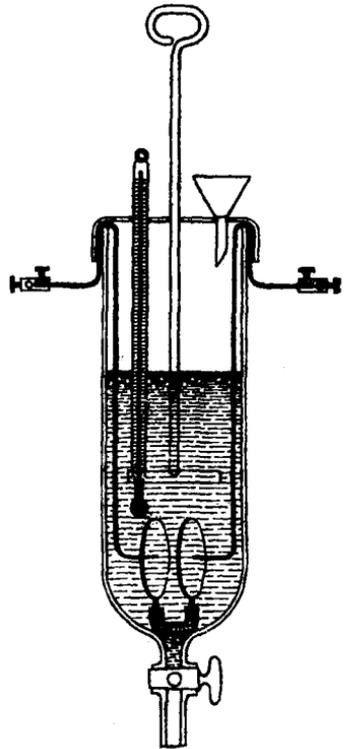
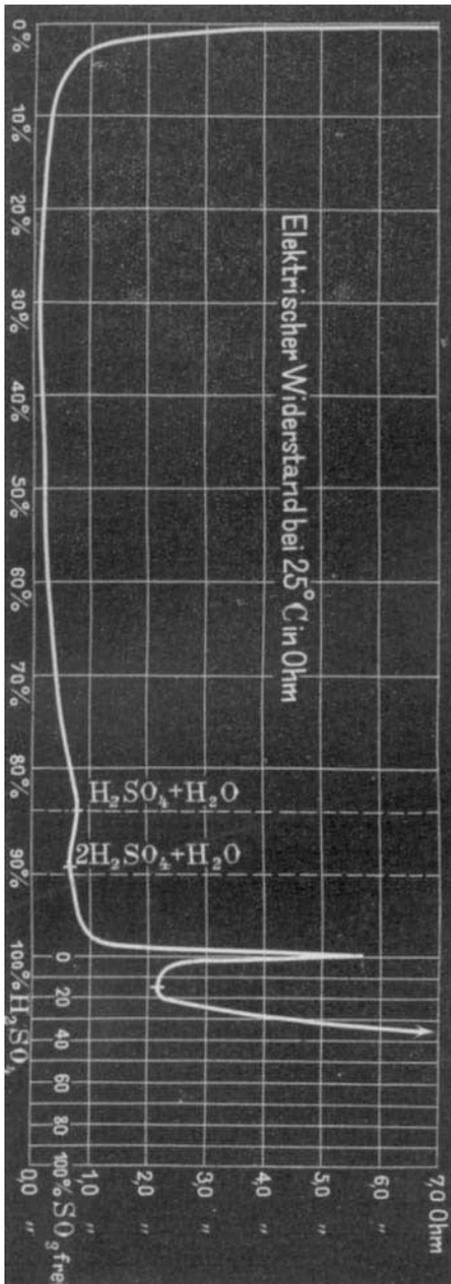
Lösungswärme der Schwefelsäure und des Oleums.

Graphisch ermittelt.

Schwefelsäure			Oleum			Lösungswärme des festen Oleums Cal.
SO ₃	H ₂ SO ₄	Cal.	SO ₃	SO ₃ frei	Cal.	
pCt.	pCt.		pCt.	pCt.		
50	61.25	39	82	2.0	199	—
51	62.48	41	83	7.5	210	—
52	63.70	44	84	12.9	223.5	—
53	64.93	46.5	85	18.3	237.5	—
54	66.15	49	86	23.8	250	—
55	67.38	51.5	87	29.2	265	—
56	68.60	54	88	34.7	278	—
57	69.83	57	89	40.1	292	—
58	71.05	59.5	90	45.6	308	286
59	72.28	62	91	51.0	325	304
60	73.50	65	92	56.4	344	322
61	74.73	68	93	61.9	363	340
62	75.95	72	94	67.3	381	360
63	77.18	75	95	72.8	401	380
64	78.40	79	96	78.3	421	402
65	79.63	83.5	97	83.7	442	423
66	80.85	88	98	89.1	465	442
67	82.08	93	99	94.6	490	463
68	83.30	98	100	100.0	515	486
69	84.53	103				
70	85.75	108				
71	86.98	113				
72	88.20	119				
73	89.43	126				
74	90.65	133				
75	91.88	139				
76	93.10	146				
77	94.33	152				
78	95.55	160				
79	96.78	168				
80	98.00	178				
81	99.23	188				
81.63	100.00	193				

5. Elektrischer Widerstand.

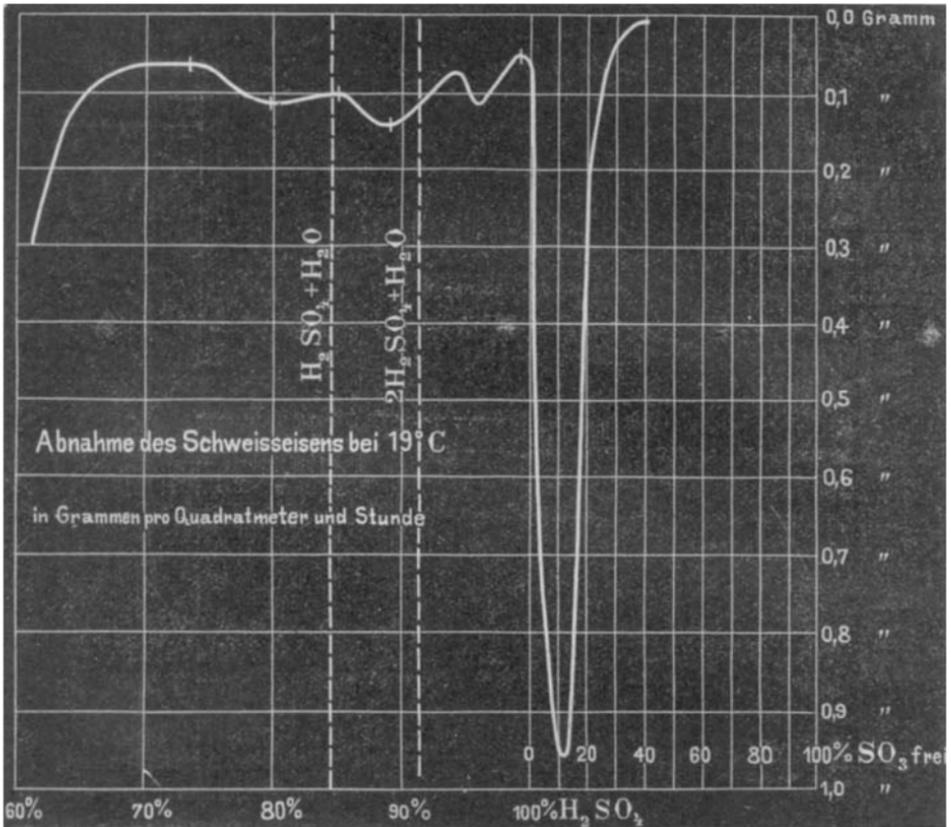
Die Messung des elektrischen Widerstandes von Schwefelsäuregeschah in der üblichen Weise mit Wechselströmen und der Wheatstone'schen Brücke mittelst Telephon in einem Apparate aus Glas mit platinirten Platinelektroden von kreisrunder Oberfläche mit 4 cm Durchmesser und 1.5 cm Abstand. Die Anordnung der einzelnen



Theile des Apparates ist aus vorstehender Figur ersichtlich. Damit man das Entleeren und Auswaschen des Apparates möglichst bequem ausführen kann, ist am unteren Theil ein Glashahn angebracht. Die Entfernung der Elektroden war am unteren Theil durch Platindrähte, die in ein U-förmig gebogenes Glasrohr eingeschmolzen sind, unverrückbar gemacht worden. Der Apparat gestattete eine Differenz von 0.02 Ohm genügend scharf zu messen.

Bei Monohydrat wurde eine kleine Abweichung von den Angaben von W. Kohlrausch¹⁾ gefunden, indem sich das Maximum des

¹⁾ Es sei besonders auf die exacten Untersuchungen von W. Kohlrausch in Wied. Ann. 17, 69 [1882] hingewiesen.



Widerstandes bei 99.9—99.95 pCt. anstatt bei 99.74—99.75 pCt. H₂SO₄ ergab. Es wurde hierbei die reinste, aus gasförmigem Schwefeltrioxyd darstellbare Schwefelsäure benutzt.

Im Uebrigen stimmen die Zahlen mit den Angaben von W. Kohlrausch gut überein, die Beobachtungen sind aber bis zu SO₃ 100 pCt. ausgedehnt. Die Messungen wurden in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Bazlen ausgeführt.

(Siehe 1. u. 2. Tabelle S. 4109.)

6. Angreifbarkeit des Eisens.

Zu den Versuchen dienten eiserne prismatische Stäbe von 10 × 10 × 100 mm, deren Oberflächen gehobelt und geschliffen waren. Nach dem Entfetten mit Natronlauge und Alkohol wurden sie im Exsiccator getrocknet, gewogen und 72 Stunden in die betreffende Säure unter Luftabschluss gelegt. Alsdann wurde die Säure von den prismatischen Stäben abgegossen, diese mit viel Sodalösung, heissem Wasser und Alkohol gewaschen und mit einem baumwollenen Tuch sorgfältig abgerieben. Hierauf wurde im Exsiccator getrocknet und schliesslich gewogen. Die Versuche wurden in Gemeinschaft mit den Herren H. Schulze, Dr. Scharff und Dr. Slama ausgeführt.

Elektrischer Widerstand von Schwefelsäure bei 25°.

SO ₂ pCt.	H ₂ SO ₄ pCt.	Ohm	SO ₂ pCt.	H ₂ SO ₄ pCt.	Ohm
40.19	49.23	0.235	75.1	92.01	0.70 Min.
48.80	59.79	0.29	76.73	94.0	0.72
53.27	65.14	0.345	78.45	96.11	0.795
57.54	70.55	0.43	78.52	96.2	0.79
60.28	73.85	0.475	79.55	97.46	0.80
61.07	74.82	0.525	80.22	98.27	1.10
64.0	78.4	0.60	80.98	99.21	1.95
65.14	79.8	0.67	81.27	99.55	2.2
67.04	82.14	0.74	81.345	99.64	2.7
68.53	83.97	0.75	81.425	99.74	3.5
69.12	84.68	0.76 Max.	81.455	99.78	4.2
70.23	86.03	0.745	81.53	99.87	5.7
70.84	86.79	0.74	81.535	99.88	5.7
73.4	89.92	0.705	81.59	99.95 Mono- hydrat	7.45 Max.

Elektrischer Widerstand von Oleum bei 25°.

Ges. SO ₂ pCt.	SO ₂ frei pCt.	Ohm	Ges. SO ₂ pCt.	SO ₂ frei pCt.	Ohm
81.695	0.34	6.15	90.5	45.0	23.4
81.74	0.5	5.35	90.8	50.0	53.0
82.4	4.0	2.43	91.6	54.0	88.0
83.44	9.8	2.20	92.7	60.3	220
84.2	14.0	2.15) Min.	93.4	64.0	287
84.7	16.7	2.15)	94.4	69.6	759
85.2	19.4	2.23	95.4	75.0	1265
86.3	25.5	2.95	96.35	80.0	4000 bei 27°
87.05	29.5	4.05	96.87	83.0	6650 » 32°
88.3	36.3	6.65	98.16	90.0	61850 » 36°
89.0	40.2	15.2			

Angreifbarkeit des Eisens.

Abnahme pro Quadratmeter und Stunde in Grammen nach 72-stündiger Einwirkung der Säure bei 18—20°.

H ₂ SO ₄ pCt.	SO ₂ pCt.	Gusseisen	Flusseisen	Schweisseisen
48.8	39.9	6.2177	—	—
61.2	50.0	0.1510	—	0.3032
67.7	55.3	0.0847	—	0.0789
73.4	59.9	0.0662	—	0.0623
79.7	65.0	0.1560	—	0.1159
83.7	68.4	0.1388	—	0.1052
85.1	69.5	0.1306	—	0.1034
88.2	72.0	0.1636	—	0.1417
90.6	73.9	0.1760	—	0.1389
92.0	75.2	0.0983	—	0.1040
93.0	75.9	0.0736	0.0987	0.0855
94.1	77.0	0.0723	0.0933	0.0708
95.4	77.9	0.1274	0.1471	0.1209
96.8	79.0	0.1013	0.0815	0.0988
98.4	80.3	0.0681	0.0533	0.0655

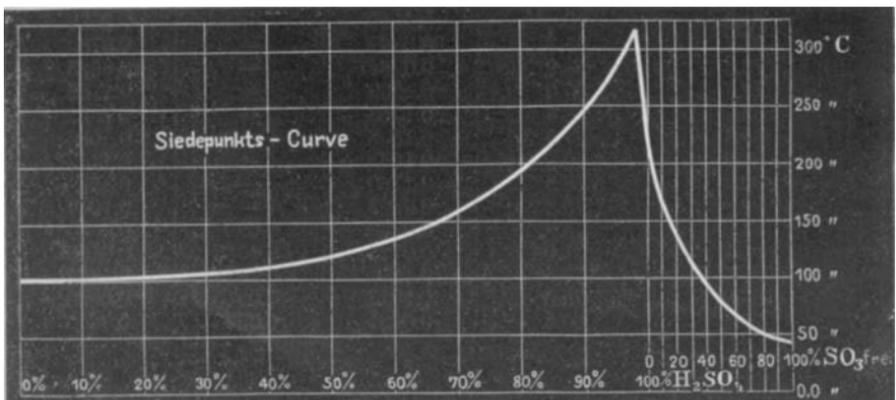
H ₂ SO ₄ pCt.	SO ₃ pCt.	Gusseisen	Flusseisen	Schweisseisen
98.7	80.6	0.0588	0.0509	0.0570
99.2	81.0	0.0568	0.0418	0.0504
99.30	81.07	0.057	0.042	0.050
99.50	81.25	0.060	0.038	0.049
99.77	81.45	0.066	0.042	0.049
100.00	81.63	0.087	0.088	0.076
81.8 Ges.SO ₃	0.91 SO ₃ frei	0.201	0.393	0.323
82.02	2.00	0.190	0.285	0.514
82.28	3.64	0.132	0.441	0.687
82.54	4.73	0.154	0.956	1.075
82.60	7.45	0.151	0.566	1.321
83.50	10.17	0.079	0.758	1.540
84.20	12.89	0.270	1.024	0.892
84.62	16.16	0.271	1.400	0.758
85.05	18.34	0.076	1.988	1.530
86.00	23.78	0.070	0.245	0.471
88.24	34.67	0.043	0.033	0.053
90.07	45.56	0.040	0.018	0.019

Gehalt an Ges. Kohlenstoff, Graphit

Gusseisen	3.55 pCt.	2.787 pCt.
Flusseisen	0.115 »	—
Schweisseisen	0.076 »	—

7. Siedepunkte.

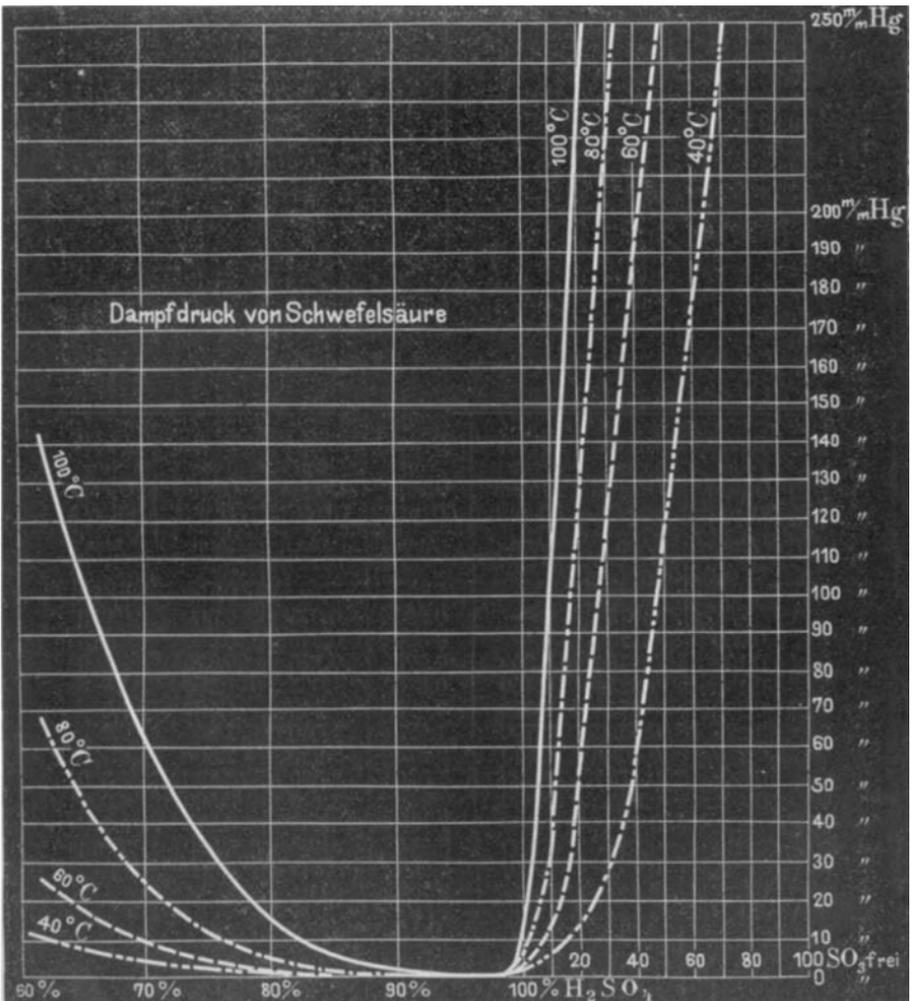
H ₂ SO ₄ pCt.	SO ₃ pCt.	SO ₃ frei pCt.	Siedepunkt	Barometer- stand mm
61.69	50.36	—	140 ^o	750
70.90	57.88	—	162	750
81.49	66.44	—	202	750
89.23	72.84	—	240	750
96.26	78.56	—	292	750
98.54	80.44	—	317	750
99.91	81.56	—	278	753
—	82.3	3.64	212	759
—	83.4	9.63	170	759
—	86.45	26.23	125	759
—	89.5	42.84	92	759
—	93.24	63.20	60	759
—	99.5	97.2	43	759



Als Siedepunkt wurde diejenige Temperatur betrachtet, welche ein in die Flüssigkeit getauchtes Thermometer beim ersten Aufwallen der Flüssigkeit zeigte. Lässt man die Flüssigkeit am Rückflusskühler sieden,¹⁾ so erhält man etwas höhere Werthe.

8. Dampfdruck.

Methode: Die Dampfdrucke wurden bei der hydratischen Schwefelsäure in der üblichen Weise durch Messung der Depression des Quecksilbers einer Barometerhöhe bei verschiedenen constanten Temperaturen gefunden.



¹⁾ Lunge, diese Berichte 11, 370 [1878].

Bei rauchender Schwefelsäure ist diese Methode wegen der Angriffbarkeit des Quecksilbers durch das freie Schwefeltrioxyd nicht anwendbar. Die Messung wurde deshalb in einem eisernen Apparate mittelst eines Manometers vorgenommen, was für practische Zwecke hinreichend genau sein dürfte.

Depression in mm Hg.¹⁾

H ₂ SO ₄ pCt.	20° mm	40° mm	60° mm	80° mm	100° mm
61.7	3	10	25	68	143
70.9	2	3	8	22	57
81.4	1	1	1.5	3	10
89.23	}	}	}	}	1
93.8					0
96.26					0
97.76					0
98.56					0

Dampfdruck einiger Oleumsorten.

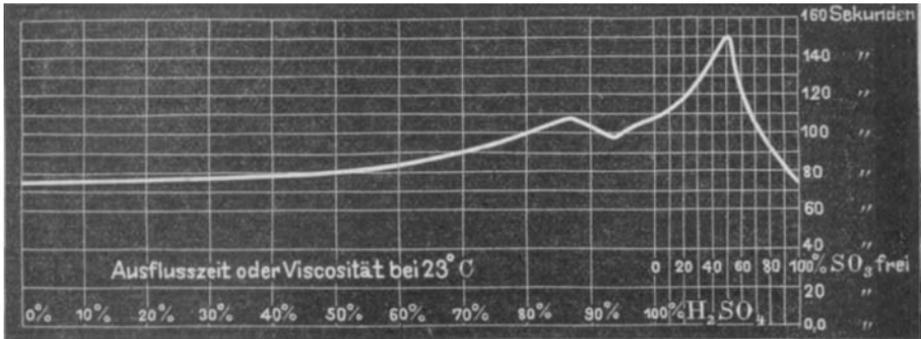
(¾ Vol. Oleum + ¼ Vol. Luft.)

Temp.	Druck von Oleum 30 pCt. Atm.	Druck von Oleum 40 pCt. Atm.	Druck von Oleum 50 pCt. Atm.	Druck von Oleum 60 pCt. Atm.	Druck von Oleum 70 pCt. Atm.	Druck von Oleum 80 pCt. Atm.	Druck von Oleum 100 pCt. Atm.
35°	—	—	—	—	—	0.150	0.400
40	—	0.075	—	0.225	0.375	0.500	0.650
45	0.050	0.125	—	0.350	0.575	0.650	0.875
50	0.100	0.175	0.350	0.525	0.775	0.875	1.200
55	0.140	0.225	0.450	0.675	1.025	1.200	1.600
60	0.200	0.275	0.550	0.825	1.400	1.500	1.850
65	0.225	0.350	0.700	1.025	1.650	1.900	2.250
70	0.275	0.400	0.825	1.275	2.050	2.300	2.725
75	0.340	0.475	1.000	1.570	2.525	2.800	3.300
80	0.400	0.575	1.150	1.850	3.100	3.500	4.000
85	0.450	0.675	1.400	2.150	3.700	4.175	4.900
90	0.530	0.825	1.700	2.575	4.400	5.050	5.900
95	0.625	0.950	2.050	3.150	5.200	6.000	—
100	0.730	1.100	2.400	3.700	6.000	—	—

¹⁾ Siehe auch Regnault, Ann. d. chim. 15, 179 und Lunge's Handbuch 1898, 122 u. 123.

9. Ausflussgeschwindigkeit.

Methode: Die Säure wurde in ein 320 ccm fassendes, cylindrisches, oben verengtes und mit Marke versehenes Glasrohr von 28 mm Durchmesser bis zur Marke aufgesogen. Der Ausfluss erfolgte durch eine

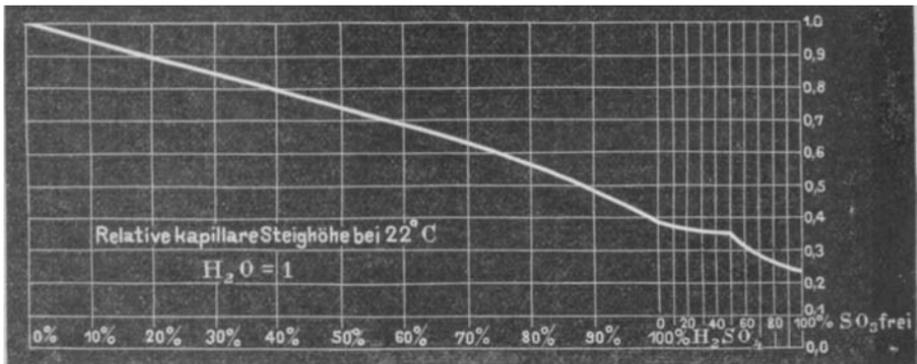


ca. 1 $\frac{3}{4}$ mm weite, kurze Oeffnung. Die Zeit des Ausflusses gleicher Volume wurde durch eine Viertelsekunden-Uhr gemessen.

Die Temperatur war bei den Versuchen nahezu constant 23°.

10. Capillare Steighöhen.

Methode: Die capillaren Steighöhen wurden in einer jedesmal sorgfältig gereinigten und getrockneten, flachen Thermometercapillare gemessen, wobei sowohl die Steighöhe in der trocknen als auch in



der vorher mit der Versuchsflüssigkeit benetzten Capillare beobachtet wurde.

In den meisten Fällen stimmten die Beobachtungen überein. Bei vorkommenden Differenzen wurde die Steighöhe in der benetzten Capillare als richtig angenommen.

Die Capillare hatte einen linsenförmigen Querschnitt. Ein Quecksilberfaden von 22 mm Länge wog 0.0366 g und ein solcher von 52.5 mm Länge 0.0870 g, so dass einer Länge von 1 mm 0.00166 g Quecksilber oder ein Volum von 0.122 cmm entsprach.

Capillarität bei 22°					Ausflussgeschwindigkeit der Schwefelsäure und des Oleums bei 23°	
H ₂ SO ₄	SO ₂ pCt.	SO ₂ frei pCt.	umger. auf H ₂ O = 100	gefunden in mm	gefunden in Secunden	berechnet auf H ₂ O = 100
Wasser	—	—	100	85	75.5	100
9.50/0	—	—	95.29	81	75.5	100
18.7	—	—	90.58	77	75.75	100.3
27.8	—	—	85.88	73	76.5	101.3
37.3	—	—	82.35	70	77.5	102.6
46.4	—	—	76.47	65	80.0	106.0
55.9	—	—	71.76	61	82.5	109.3
65.2	—	—	65.88	56	86.5	114.6
74.4	—	—	61.17	52	95.0	125.8
81.5	—	—	55.88	47.5	104.5	138.4
86.1	—	—	51.76	44	107.0	141.7
86.8	—	—	51.17	43.5	107.25	142.0
89.2	—	—	49.41	42	105.5	139.7
93.8	—	—	44.70	38	98.0	129.8
96.3	—	—	42.35	36	103.5	137.1
97.7	—	—	40.58	34.5	105.5	139.7
98.6	—	—	40.00	34	106.0	140.4
100.3	81.8	0.9	38.23	32.5	110.0	145.7
100.9	82.4	4.2	38.23	32.5	111.0	147.0
101.9	83.2	8.5	37.64	32	111.5	147.7
103.4	84.4	15.1	37.64	32	114.0	151.0
104.4	85.2	19.4	36.47	31	117.5	155.6
106.8	87.2	30.3	36.47	31	126.0	166.9
108.8	88.8	39.0	35.29	30	130.0	170.8
111.2	90.8	49.9	35.29	30	150.0	198.7
113.2	92.4	58.6	32.94	28	145.0	192.0
115.6	94.4	69.5	29.41	25	109.5	145.0
118.1	96.4	80.4	25.88	22	95.0	125.8
120.1	98.0	89.1	24.70	21	83.0	109.9
122.5	99.8	98.9	23.52	20	76.0	100.7

II. Tabelle zur Auffindung des Gehaltes des Oleums an freiem SO₂ aus dem analytisch gefundenen Gehalt an gesamttem SO₂.

SO ₂													
Ges.	frei												
81.63	0.0	81.9	1.5	82.2	3.1	82.5	4.7	82.8	6.4	83.1	8.0	83.4	9.6
81.7	0.4	82.0	2.0	82.3	3.6	82.6	5.3	82.9	6.9	83.2	8.5	83.5	10.2
81.8	0.9	82.1	2.6	82.4	4.2	82.7	5.8	83.0	7.5	83.3	9.1	83.6	10.7

SO ₃		SO ₃		SO ₃		SO ₃		SO ₃		SO ₃		SO ₃	
Ges.	frei												
83.7	11.3	86.1	24.3	88.5	37.4	90.8	49.9	93.1	62.4	95.4	75.0	97.7	87.5
83.8	11.8	86.2	24.9	88.6	37.9	90.9	50.5	93.2	63.0	95.5	75.5	97.8	88.0
83.9	12.3	86.3	25.4	88.7	38.5	91.0	51.0	93.3	63.5	95.6	76.1	97.9	88.6
84.0	12.9	86.4	26.0	88.8	39.0	91.1	51.6	93.4	64.1	95.7	76.6	98.0	89.1
84.1	13.4	86.5	26.5	88.9	39.6	91.2	52.1	93.5	64.6	95.8	77.1	98.1	89.7
84.2	14.0	86.6	27.0	89.0	40.1	91.3	52.6	93.6	65.2	95.9	77.7	98.2	90.2
84.3	14.5	86.7	27.6	89.1	40.6	91.4	53.2	93.7	65.7	96.0	78.3	98.3	90.7
84.4	15.1	86.8	28.1	89.2	41.2	91.5	53.7	93.8	66.2	96.1	78.8	98.4	91.3
84.5	15.6	86.9	28.7	89.3	41.7	91.6	54.3	93.9	66.8	96.2	79.3	98.5	91.8
84.6	16.2	87.0	29.2	89.4	42.3	91.7	54.8	94.0	67.3	96.3	79.9	98.6	92.4
84.7	16.7	87.1	29.8	89.5	42.8	91.8	55.4	94.1	67.9	96.4	80.4	98.7	92.9
84.8	17.2	87.2	30.3	89.6	43.4	91.9	55.9	94.2	68.4	96.5	81.0	98.8	93.5
84.9	17.8	87.3	30.9	89.7	43.9	92.0	56.4	94.3	69.0	96.6	81.5	98.9	94.0
85.0	18.3	87.4	31.4	89.8	44.5	92.1	57.0	94.4	69.5	96.7	82.0	99.0	94.6
85.1	18.9	87.5	31.9	89.9	45.0	92.2	57.5	94.5	70.1	96.8	82.6	99.1	95.1
85.2	19.4	87.6	32.5	90.0	45.6	92.3	58.1	94.6	70.6	96.9	83.1	99.2	95.6
85.3	20.0	87.7	33.0	90.1	46.1	92.4	58.6	94.7	71.2	97.0	83.7	99.3	96.2
85.4	20.5	87.8	33.6	90.2	46.6	92.5	59.2	94.8	71.7	97.1	84.2	99.4	96.7
85.5	21.0	87.9	34.1	90.3	47.2	92.6	59.7	94.9	72.2	97.2	84.8	99.5	97.3
85.6	21.6	88.0	34.7	90.4	47.7	92.7	60.3	95.0	72.8	97.3	85.3	99.6	97.8
85.7	22.2	88.1	35.2	90.5	48.3	92.8	60.8	95.1	73.3	97.4	85.8	99.7	98.4
85.8	22.7	88.2	35.8	90.6	48.8	92.9	61.3	95.2	73.9	97.5	86.4	99.8	98.9
85.9	23.2	88.3	36.3	90.7	49.4	93.0	61.9	95.3	74.4	97.6	86.9	99.9	99.5
86.0	23.8	88.4	36.8										

October 1901. Laborat. der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik,
Ludwigshafen a. Rh.

607. James Walker: Ueber Sauerstoffbasen.

(Eingegangen am 27. November 1901).

Mit Rücksicht auf die jüngst veröffentlichten Abhandlungen von Baeyer und Villiger¹⁾ über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs dürften folgende Versuche von Interesse sein, die vor etwa einem Jahre in meinem Laboratorium ausgeführt wurden. Hr. Collie hatte mir nämlich reine Proben von Dimethyl- und Tetramethyl-Pyron freundlichst zugesandt, um numerische Daten über deren Stärke als Basen zu erhalten. Ich liess sie deshalb durch Hrn. J. K. Wood untersuchen, und zwar in Lösungen ihrer salzsauren Salse unter Benutzung der Methode der Methylacetatkatalyse²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 84, 2679, 3612 [1901].

²⁾ Walker, Zeitschr. für physikal. Chem. 4, 321 [1889].