

GLEICHGEWICHTSMESSUNGEN AN DER KONTAKTSCHWEFELSAURE.

Von Max Bodenstein und Wilhelm Pohl.

Die Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff ist bekanntlich schon bei der Temperatur, die man zu ihrer technischen Durchführung anwendet, keine ganz vollkommene mehr; schon bei 500° und noch mehr bei der Temperatur des Eisenoxyd-Kontaktschachtes ist sie in erheblichem Maasse begrenzt durch die entgegengesetzte Reaktion, den Zerfall des Trioxyds in seine Komponenten. Eine Messung des sich einstellenden Gleichgewichtes für das ganze irgend in Betracht kommende Temperaturgebiet ist von Knietsch in seiner umfassenden Arbeit über die Kontaktschwefelsäure¹⁾ mitgeteilt. Aber diese Untersuchung ist nur angestellt worden mit Gasen ein und derselben Zusammensetzung, einem Röstgase mit einem beträchtlichen Luftüberschuss, und es ist die Frage nicht aufgeworfen worden, ob das Gleichgewicht den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes genügt, ob tatsächlich die Beziehung erfüllt ist, dass bei gegebener Temperatur

$$\frac{C^2_{SO_2} \cdot C_{O_2}}{C^2_{SO_3}} = K$$

ist.

Allerdings ergeben sich aus der Verschiebung der aus Knietschs Versuchen nach dieser Formel sich ableitenden Werte von K mit der Temperatur nach der bekannten Gleichung²⁾:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2},$$

$$q = - \frac{4,584 \cdot T_1 T_2}{T_2 - T_1} \cdot (\log K_2 - \log K_1)$$

Werte für die Wärmetönung q der Reaktion, die den experimentell gefundenen sehr nahe kommen³⁾. Da diese Werte inzwischen auch in einer sogleich zu besprechenden Arbeit von Bodländer und von Köppen berechnet worden sind, so können wir hier von ihrer Wiedergabe absehen. Die Uebereinstimmung beider ist jedenfalls sehr bemerkenswert und macht es sehr wahrscheinlich, dass die Forderung des Massenwirkungsgesetzes, auf Grund deren ja K berechnet worden ist, von der Reaktion streng erfüllt ist.

Eine direkte Prüfung dieser Frage ist dann, allerdings in einem absichtlich sehr beschränkten Umfange, von Knietsch in einer späteren Arbeit ausgeführt worden, die er dem V. Internationalen Kongress für angewandte Chemie zu Berlin 1903 vortrug¹⁾. Die Beschränkung des Umfanges dieser Prüfung liegt darin, dass bei solchen Temperaturen und mit solchen Gasgemischen gearbeitet wurde, dass die entstehenden Gleichgewichte nicht weit von 100% Umsatz entfernt liegen; wurden nun indifferente Gase oder Luft dem Gemisch zugesetzt, so fand eine Verschiebung des Gleichgewichtes statt, die ihrem absoluten Betrage nach nicht allzu gross ist, eben weil die Messungen in der Nähe von 100% Umsatz ausgeführt wurden. Trotz der — absoluten — Kleinheit dieser Verschiebung stimmen Versuch und Berechnung auf Grund des Massenwirkungsgesetzes überraschend gut überein — ausser im Falle der Verdünnung der Gase mit Wasserdampf, der offenbar die Wirksamkeit des Katalysators herabsetzt und so das Gleichgewicht nicht erreichen lässt.

Aber eben wegen der Kleinheit der Aenderung, die bei den verwendeten Gasgemischen auftrat, kam Knietsch in seinem Vortrage zu dem Resultat, dass für die Technik die Bedeutung des Massenwirkungsgesetzes keine allzu grosse im vorliegenden Falle sei. Für das Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik trifft dieser Schluss zweifellos zu: mit Platinkontakt kann man in der Nähe von 500° arbeiten, wo das Gleichgewicht nicht weit von 100% Umsatz liegt, und ob man eine Ausbeute von 95 oder 97% erhält, mag von mässiger Bedeutung sein. Bei höheren Temperaturen, die ebenfalls technisch in Betracht kommen (600° und mehr im Eisen-Kontaktschacht des Vereins Chemischer Fabriken in Mannheim) liegen die Verhältnisse wesentlich anders: das Gleichgewicht liegt in der Nähe von 50% Umsetzung, und mässige Zusätze von Luft oder Stickstoff können es erheblich verschieben. Also auch für die Technik schien eine möglichst exakte Kenntnis der in Frage kommenden Gleichgewichte nicht unnütz, vom wissenschaftlichen Standpunkt aus ist sie jedenfalls interessant, und wir beschlossen deswegen, im Anschluss an jenen Kongress, eine mit möglichster Präzision durchgeführte Experimental-

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 34, 4069 (1901).

2) Z. B. Nernst, Theoretische Chemie, 4. Aufl., S. 634.

3) Bodenstein, Diskussion über den sogleich zu erwähnenden Vortrag von Knietsch, Bericht des V. intern. Kongresses f. angew. Chemie, Berlin 1903, Bd. I, S. 621.

untersuchung des Gegenstandes in Angriff zu nehmen.

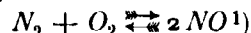
Inzwischen ist nun eine Arbeit von Bodländer und von Köppen erschienen, die dasselbe Thema behandelt¹⁾. Wir haben uns aber durch dieselbe von der Weiterführung unserer Versuche nicht abhalten lassen. Denn die von ihnen benutzte, an sich äusserst elegante manometrische Methode ist für den vorliegenden Zweck doch kaum von der nötigen Exaktheit, und ausserdem mussten ihre Messungen auf ein sehr bescheidenes Temperaturintervall beschränkt werden, weil bei höherer Temperatur eine unerwartet starke Absorption des Sauerstoffes durch das Platin auftrat. So haben wir unsere Versuche ruhig fortgesetzt und wollen im folgenden über ihre Ergebnisse berichten²⁾.

Methode der Untersuchung.

Das Verfahren, dessen wir uns bedienen, ist prinzipiell das gleiche wie das von Knietzsch benutzte: ein Gasgemisch bekannter Zusammensetzung wurde über Platin geleitet, das auf bestimmte Temperatur erhitzt wurde. Der austretende Gasstrom wurde analysiert und so die nötigen Data zur Berechnung erhalten. Die Fehler dieses Verfahrens sind von Bodländer und von Köppen skizziert worden, und veranlassten sie, ihre manometrische Methode auszuarbeiten. Sie liegen darin, dass einerseits der Gasstrom in dem erhitzten Kontaktraum so langsam sein muss, dass hier das Gleichgewicht erreicht wird, andererseits in dem Austrittsrohr, dessen Temperatur von der des Kontaktraumes bis zu der des Zimmers alle Werte durchläuft, so schnell, dass hier keine Umsetzung mehr stattfinden kann, damit das bei der hohen Temperatur herrschende Gleichgewicht erhalten bleibt. Durch passende Wahl des Verhältnisses zwischen dem Volum des Reaktionsraumes und der Austrittskapillare kann man diese Bedingung innerhalb eines gewissen Temperaturgebiets für jede Strömungsgeschwindigkeit erfüllen, leichter ist es natürlich, da man nicht über einen beliebig grossen Reaktionsraum und eine beliebig enge Austrittskapillare verfügt, den Gasstrom diesen beiden anzupassen: eine Kontrolle, ob jene Grundbedingung erfüllt ist, liegt

darin, dass bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten unveränderte Umsetzungsverhältnisse erreicht werden müssen.

Diese Bedenken sind ganz kürzlich von Nernst gelegentlich einer Arbeit über das Gleichgewicht



einer Diskussion unterworfen worden. Für unseren Fall kommt ein Moment hinzu, das sie verschwinden lässt: der Reaktionsraum enthält den stark wirkenden Katalysator, die Austrittskapillare nicht²⁾. Damit ist die Reaktionsgeschwindigkeit im Kontaktraum der in der Kapillare so unendlich überlegen, dass die in letzterer fast immer gleich Null gesetzt werden kann und die Gasstromgeschwindigkeit nur zu gross — unvollkommener Umsatz im Kontaktraum —, niemals zu klein — Umsatz in der Austrittskapillare — gewählt werden kann.

Speziell für solche Verfahren, die mit Katalysatoren arbeiten, ist es daher ein leichtes, die für hohe Temperatur gültigen Gleichgewichte sowohl zu erreichen, wie sie unverändert bei der niedrigen Temperatur zu messen, und die im Arbeiten mit verschiedener Strömungsgeschwindigkeit liegende Kontrolle hat daher bei unseren Versuchen — ausser bei einzelnen besonderen Störungen — niemals versagt.

Im einzelnen gestaltete sich unser Arbeitsmodus nun folgendermassen: Zur Erzielung eines konstanten Gasstromes konstanter Zusammensetzung beabsichtigten wir zunächst, ein grösseres Quantum der Gase in einer druckfesten Flasche zu mischen, ein Verfahren, das am Mangel einer geeigneten Flasche scheiterte. Dann sollte Luft oder Sauerstoff durch flüssige schweflige Säure geleitet werden, die, in einem durch absiedendes Ammoniak gekühlten Alkoholbade von konstanter Temperatur stehend, einen konstanten, ihrem Dampfdruck entsprechenden Schwefeldioxydgehalt dem strömenden Gase mitteilen sollte. Hier machte die Temperaturkonstanz des kalten Bades Schwierigkeiten, und wir gingen schliesslich dazu über, Schwefeldioxyd bei Zimmertemperatur durch leicht regulierbare Hähne absieden zu lassen. Damit nun die Bedingung konstanter Strömungsgeschwindigkeit sowohl des Sauerstoffes oder der Luft, wie der schwefligen Säure erreicht war, wurden die drei Gasströme folgendermassen erzeugt:

Sauerstoff wurde elektrolytisch aus Kalilauge zwischen Nickelelektroden entwickelt, in einem etwa 80 cm hohen Standzylinder (*A* in Fig. 127),

1) Bodländer und von Köppen, Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 787 (1903).

2) Richard Lucas teilt ganz kürzlich mit, dass es Bodländer und ihm gelungen sei, diese Störung zu beseitigen und dass er in Bälde über die nunmehr fortgesetzte SO_2 -Untersuchung berichten werde (Zeitschrift f. Elektrochemie II, Heft 12). Es werden sich also voraussichtlich unsere unabhängig voneinander entstandenen Arbeiten in ähnlicher Weise ergänzen, wie die ebenfalls gleichzeitig ausgeführten über die Geschwindigkeit desselben Prozesses (Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 698 u. 696 und Bericht des Kongresses, Berlin 1903. Bd. IV, S. 574 u. 561).

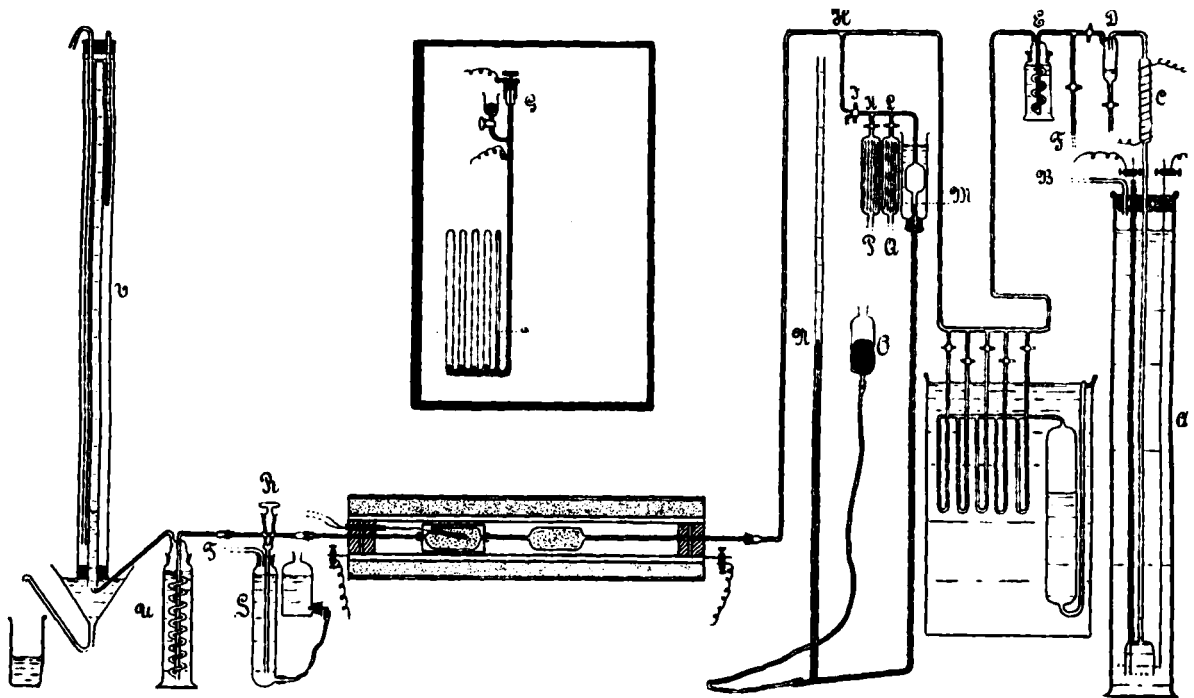
1) Nernst, Nachrichten d. K. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen 1905, Heft 4.

2) Auch Quarzglas zeigt eine, wenn auch sehr geringe katalytische Wirkung (vergl. Lunge und Reinhardt, Zeitschr. f. angew. Chemie 1904, 1041), doch stört diese, weil zu klein, nicht.

dessen Höhe genügte, um den für die Ueberwindung der in den Gasstrom eingeschalteten Flüssigkeitssäulen nötigen Druck zu liefern. Der Sauerstoff wurde bei *C* durch einen kleinen mit Palladiumasbest gefüllten und elektrisch schwach geheizten Ofen vom Wasserstoff, bei *D* durch einen kleinen Kondenstopf und bei *E* durch konzentrierte Schwefelsäure von der Feuchtigkeit befreit. Um die zu konstanter Entwicklung nötige konstante Stromstärke zu erzielen, wurde zur Wasserzersetzung die Lichtleitung benutzt, deren starke Spannungsschwankungen durch eine Batterie von je sieben Nernstlampen-Widerständen (à 15 Volt, und zwar drei Serien für 2 Amp., je eine für 1 und

Tabelle 1.

Zeit Minuten	Spannung Volt	Strom- stärke Amp.	Zeit Minuten	Spannung Volt	Strom- stärke Amp.
0	100,5	0,950	13	106,5	0,950
2	103,0	0,955	14	110,0	0,960
4	103,0	0,958	15	110,2	0,960
5	104,0	0,962	17	110,2	0,960
6	104,0	0,952	18	110,2	0,960
7	104,0	0,952	19	110,5	0,960
8	104,0	0,956	20	111,5	0,963
9	106,0	0,970	21	111,5	0,963
10	106,2	0,952	22	111,5	0,965
11	106,3	0,951	23	112,0	0,965

Fig. 127 u. 128 (etwa $\frac{1}{12}$ natürlicher Grösse).

$\frac{1}{2}$ Amp.) praktisch vollkommen gedämpft wurden. Wie befriedigend diese Dämpfung ist, ergibt sich aus einer Versuchsreihe, bei der absichtlich plötzliche und extrem starke Spannungsschwankungen erzeugt wurden, und deren Ergebnisse die folgende Tabelle 1 enthält¹⁾.

Diese Widerstände geben demnach, natürlich mit den vorschriftsmässigen Stromstärken belastet, ein hervorragendes, freilich etwas schwächeres Mittel ab, um trotz schwankender Spannungen sehr konstante Stromstärken zu erhalten. Ihr einziger, praktisch allerdings

wenig störender Nachteil besteht darin, dass sie nicht ganz momentan ansprechen: bei plötzlicher Spannungsänderung braucht ihr Eisendraht immerhin $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute, bevor er seine Temperatur und seinen Widerstand entsprechend geändert hat.

Sehr einfach gestaltete sich die Erzeugung eines konstanten Luftstromes, der bei Bedarf bei *F* in die Leitung eingeführt werden konnte: Wasser tropfte aus einem hoch gelegenen, mit Ueberlauf versehenen Gefäss in eine am Boden aufgestellte Flasche, bei Konstanz der wirkenden Druckhöhe natürlich mit konstanter Geschwindigkeit die vorher von Kohlensäure befreite Luft aus ihr verdrängend.

Der gleichmässige Strom von Schwefeldioxyd wurde, wie erwähnt, erzeugt, indem man das letztere verflüssigte und bei Zimmertemperatur

1) Wir glauben natürlich nicht, mit dieser Verwendungsart der Nernstlampen-Widerstände etwas Neues zu bringen, sondern führen die Zahlen nur auf, um zu zeigen, wie vortrefflich grössere Serien derselben für den gedachten Zweck wirken.

durch eine enge Oeffnung absieden liess. Diese wurde gebildet durch ein System äusserst enger Kapillaren, die nebeneinander angeordnet waren, jede durch einen Hahn vollkommen zu verschliessen oder vollkommen zu öffnen. Ihre Weiten waren so gewählt, dass sie sich etwa wie 1:2:4:6:15 verhielten. Jede Kapillare gibt nun eine bestimmte Ausströmungsgeschwindigkeit, vorausgesetzt, dass ihre eigene Temperatur konstant und die Druckdifferenz zwischen innen und aussen konstant ist: innen herrscht der Dampfdruck des Schwefeldioxyds, durch die Temperatur definiert, aussen der Barometerstand. Um diese Differenz konstant zu erhalten, muss der erstere bei Schwankungen des letzteren diese mitmachen. Das kann man leicht erreichen, wenn man das Schwefeldioxydgefäss in ein Bad taucht, dessen Temperatur reguliert wird, aber nicht ganz konstant bleibt, sondern in bescheidenem Maasse bei steigendem Barometerstand steigt. Aus Regnaults Bestimmungen über den Dampfdruck der schwefligen Säure¹⁾ ergibt sich, dass bei Zimmertemperatur einer Steigerung der Temperatur von $0,13^{\circ}$ eine solche des Druckes um 10 mm entspricht. Es war also ein Regulator zu konstruieren, der bei 10 mm Zunahme des Barometerstandes die Temperatur um $0,13^{\circ}$ steigen lässt. Fig. 128 zeigt diesen Regulator: vier weite, mit Toluol gefüllte, und ein enges, mit Luft gefülltes Gefäss übertragen die Volumänderungen ihres Inhaltes gemeinsam auf eine Quecksilbermasse, deren Steigen oder Fallen bei G einen elektrischen Kontakt schliesst oder öffnet, der dann seinerseits zum Betrieb eines elektromagnetischen Gashahnes verwandt wird. Das Volumverhältnis von Toluol und Luft lässt sich aus der oben aufgestellten Forderung, den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Toluol und Luft (den scheinbaren in Glas) dem Druckkoeffizienten der Luft und der Quecksilberhöhe aG leicht berechnen, es beträgt für $aG = 30$ cm ungefähr 13:1. Die Temperatur des Bades betrug etwa 15° und schwankte bei gleichmässigem Barometerstand innerhalb $0,05^{\circ}$ (Beckmann-Thermometer), bei wechselndem in der verlangten Weise.

Die Zusammensetzung des so erzeugten Gasstromes konnte, bevor er in den erhitzten Reaktionsraum gelangte, analysiert werden. Zu diesem Zweck war bei H an die Leitung eine dem Orsat'schen Rauchgasapparat ähnliche Kombination angefügt. Der zwischen den Hähnen I , K und L und einer Marke bei M eingeschlossene Raum, dessen Hauptteil durch einen Wassermantel für die Dauer der Analyse vor Temperaturschwankungen geschützt war, konnte durch Heben des Quecksilberreservoirs O mit Quecksilber, durch Senken desselben nach Um-

stellung des Hahnes I mit dem Gasgemisch aus der Leitung gefüllt werden. Die Kapillare, die dies vermittelte, war äusserst eng, so dass selbst bei vollständigem Herunterlassen des Quecksilberreservoirs pro Minute nur eine sehr kleine gegen die Gasstromgeschwindigkeit verschwindende Gasmenge aus der Leitung genommen wurde. Bei konstantem Volum, zwischen I , K , L und M , und konstanter Temperatur wurde der Druck des Gases an der Messröhre N gemessen, aus demselben dann mittels der beiden, dem Orsat-Apparat entnommenen Flaschen P und Q , die mit Jod in Jodkalium, bzw. mit Pyrogallol in Kali gefüllt waren, zunächst Schwefeldioxyd, dann Sauerstoff entfernt¹⁾, und aus der jedesmaligen Druckabnahme der Gehalt an beiden Gasen ermittelt. Die beiden Absorptionsflüssigkeiten waren ziemlich konzentrierte Lösungen; ihre Dampfdrucke waren daher nicht gross (12, bzw. 6 mm), und die Schwankungen dieser letzteren mit der mässig variierenden Zimmertemperatur brauchten nicht berücksichtigt zu werden²⁾.

Die Vereinigung der Gase fand in einem Rohre aus Quarzglas statt, das als Katalysator nur Platinschwamm enthielt, ohne eine Unterlage von Asbest oder dergl. Erhitzt wurde dasselbe in einem elektrischen Ofen nach Art der Heraeus'schen Folienöfen, dessen Folienbelag indessen erheblich dicker war als er von Heraeus gewöhnlich verwandt wird. Zur Erzielung konstanter Temperatur wurde ein konstanter Energiestrom hineingesandt, der bei praktisch konstantem Wärmeabfluss auch praktisch konstante Temperatur lieferte, und der erzeugt wurde, indem die Spannungsschwankungen der Lichtleitung (110 ± 5 Volt) mittels des von Hahn³⁾ konstruierten Spannungsregulators beseitigt wurden. Die zeitlichen Schwankungen der Temperatur betragen so unter 2° , nur in einigen Fällen, wo der immerhin difficile Regulator etwas in Unordnung geraten war, sind höhere Fehler vorgekommen, die dann bei den betreffenden Versuchen vermerkt sind.

Grössere Schwierigkeiten machte es, eine örtlich konstante und gut definierte Temperatur zu erreichen. Zu diesem Zwecke war der Ofen zunächst, vor allem auch an den Enden möglichst sorgfältig gegen Wärmeverluste isoliert, und die Bewicklung des Heizrohres wurde durch

1) War ein Gemenge von reinem Sauerstoff mit schwefliger Säure zu analysieren, so wurde vorher aus Luft ein Rest von Stickstoff im Apparat erzeugt, damit der Schlussdruck nicht Null wurde.

2) Diese Dampfdrucke gehen übrigens, wie sich aus dem Gang der Analyse durch eine einfache Ueberlegung ergibt, nur mit einem Bruchteil ihres Wertes in die Rechnung ein, so dass ihre Schwankungen um so eher zu vernachlässigen sind.

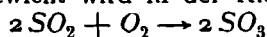
3) O. Hahn, Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 513 (1904).

1) Dammer, Handbuch der anorg. Chemie **1**, 620.

die Endisolierungen hindurch bis an die Enden des Heizrohres geführt. Aber alle diese Mittel geben, wenigstens bei einigermaßen weiten Heizräumen, nur sehr kurze Strecken örtlich konstanter Temperatur. Das Quarzrohr erhielt deswegen eine besondere Gestalt: der Reaktionsraum wurde in zwei Kammern geteilt; in der ersten fand der grösste Teil der Umsetzung und der damit verbundenen Wärmeentwicklung statt, in die zweite traten daher fast bis zum Gleichgewicht umgesetzte Gase ein, die keine erhebliche Wärmemenge mehr produzieren konnten. Diese zweite Kammer nun war umgeben mit einem Mantel von 2 mm starkem Silber, dessen hervorragende Wärmeleitfähigkeit innerhalb der mässigen Länge der Kammer von 8 cm keine irgend merkliche Temperaturdifferenz aufkommen liess¹⁾.

In diese zweite Kammer hinein war nun auch mittels eines von aussen eingeschmolzenen Quarzröhrchens das Thermoelement (Platin-Platinrhodium, Heraeus) eingeführt, so dass die Temperaturmessung auch wirklich an der in Betracht kommenden Stelle stattfand. Da das Thermoelement noch für mindestens 15 cm von der Lötstelle ab annähernd die Temperatur der letztern besass, so war eine Fälschung seiner Angaben durch Wärmeleitung ebenfalls ausgeschlossen. Gewonnen wurden diese Angaben durch ein Galvanometer von Siemens & Halske mit einer Ablesegenauigkeit von etwa 2⁰, und kontrolliert wurden sie durch Vergleich mit einem zweiten Drahtpaar, das von der Reichsanstalt geeicht war und dessen Angaben durch Messung des Schmelzpunkts von reinem Silber (aus Chlorsilber) nach der Tiegelmethode von Holborn & Day²⁾ unter Luftabschluss und Vergleich mit einem von der Reichsanstalt geeichten Quecksilberthermometer von Niehls in Berlin (Borosilikatglas, bis 400⁰) nochmals geprüft worden waren.

Die oben erwähnte Teilung des Reaktionsraumes in zwei Kammern bot neben dem Zweck, eine definierte Temperatur in der zweiten zu schaffen, noch eine Annehmlichkeit. Lag das Rohr in der in Fig. 127 wiedergegebenen Weise im Ofen, so traten in die maassgebende Kammer II Gase ein, die aus einem heisseren Raum kommen; das Gleichgewicht wird in der Richtung



erreicht. Schob man das Rohr im Ofen nach rechts, so dass die erste Kammer ganz nah an die Ofenwand rückt, so war sie erheblich kälter als die in der Mitte des Ofens befindliche Kammer II. Dann traten in diese, wenigstens

bei hinreichend langsamem Gasstrom Gase ein, die bei einer mässigen Temperatur sehr weitgehend vereinigt worden waren; man erreichte das Gleichgewicht in der umgekehrten Richtung. Dies Verfahren ist im zweiten Falle nicht streng, da eine Analyse der Gase zwischen beiden Kammern fehlt. Aber da es ja nur auf den Sinn, nicht auf die Grösse des Unterschieds ankommt, so können wir sagen, dass bei den von uns benutzten Strömungsgeschwindigkeiten sicher dort, wo es bei den Versuchen angegeben ist, das Gleichgewicht wirklich von der 2SO₃-Seite aus erreicht ist.

Die Verbindung des Quarzrohres, dessen enge Teile Kapillaren von 1 mm Durchmesser bildeten, mit den Glasleitungen wurde durch Schlitze vorgenommen, die, besonders Quarz in Glas, von einem guten Glasbläser leicht hergestellt werden können.

Das aus dem Quarzrohr austretende Gasgemisch konnte nun durch den Dreiweghahn *R* entweder durch eine vorgelegte Wassersäule *S* und durch *T* ins Freie oder durch die Analysiergefässe geleitet werden. Der Hahn war von der wohl aus der Figur erkennbaren Form und besonders lang, so dass, wenn nur ein schmaler Ring am oberen Rand gefettet wurde, eine Berührung von Fett und Schwefeltrioxyd fast völlig vermieden wurden. So schloss er natürlich nur nach aussen; die Dichtung für den Abschluss des einen Weges gegen den anderen bewirkte ein Tropfen H₂SO₄, der sich immer sehr schnell bildete. Die Höhe der Wassersäule *S* wurde sehr exakt so einreguliert, dass sie den in den Analysiergefässen vorhandenen Flüssigkeitssäulen gleich war, so dass beim Umlegen des Hahnes *R* keine Aenderung der Strömungsgeschwindigkeit auftrat. Die Analysiergefässe bestanden aus einer Spiralwaschflasche *U* mit Jod-Jodkaliumlösung, welche SO₂ und SO₃ aufnahm, und einem Gasmessrohr *V*, das den Sauerstoff oder die Luft¹⁾ aufzufangen gestattete, und das in der aus der Figur ohne weiteres ersichtlichen Weise so montiert war, dass eine Erhöhung des Wasserspiegels durch das aus ihm allmählich verdrängte Wasser ausgeschlossen war. Die Leitung zwischen dem Ofen und der Waschflasche wurde zur Vermeidung einer Kondensation von SO₃ auf etwa 50⁰ erwärmt.

Dieser Apparat wurde nun, ausser während der eigentlichen Messungen, ständig von einem langsamen Sauerstoffstrom durchflossen, der bei *T* austrat und eine „Vergiftung“ des Platins, die anfangs ohne ihn manchmal beobachtet worden war, vollkommen verhinderte. Eine

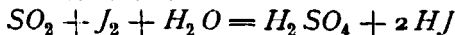
1) Einen erheblichen Nachteil bringt diese Silberhülle mit sich: sie befördert in sehr hohem Masse die Entglasung des Quarzes, so dass deswegen unser Rohr zweimal einer Reparatur hat unterzogen werden müssen.

2) Holborn & Day, *Drudes Ann.* 4, 99 (1901).

1) Bei den Versuchen mit Luft wurde das Gasmessrohr durch einen Literkolben ersetzt, den man nach Beendigung der Messung im Keller konstante Temperatur annehmen liess und dann auswog.

Weile vor Beginn des Versuches — auf die Länge dieser Zeit kommen wir noch zurück — wurde die Stärke des Sauerstoff- oder Luftstromes einreguliert, einer oder einige der SO_2 -Hähne geöffnet und die Spiralwaschflasche mit 600 ccm Jodlösung bekannter Konzentration beschickt. Durch Umlegen des Hahnes R wurde dann die Analyse in Gang gesetzt; erst nachdem einige Zeit das Gas die Waschflasche passiert hatte, wurde die Gasmessröhre über das Gasentbindungsrohr geschoben; dadurch, dass in dem ziemlich voluminösen Eintrittsrohr der Waschflasche vor dem Versuch Luft, nach demselben das zu analysierende Gasgemisch sich befand, würde zuviel Luft in das Gasmessrohr gedrängt worden sein, wenn dies sich von Anfang über dem Gasentbindungsrohr befunden hätte. Bei der Konstanz der Gasströmungsgeschwindigkeit liess sich aus der innerhalb einer gewissen Zeit aufgefangenen Luftmenge leicht die für die gesamte Versuchsdauer in Betracht kommende berechnen. Den Schluss der Messung bildete natürlich wieder ein Umlegen des Hahnes R .

Diese Analyse der austretenden Gase ergibt nun unmittelbar folgendes: Die Abnahme des Jods, durch Titration mit Thiosulfat vor und nach dem Versuch, ergibt die Menge schwefliger Säure, eine Titration der entfärbten Probe mit Baryt ihren Säuregehalt, welcher die Summe darstellt von der nach:



entstandenen und der als SO_3 dem Gasstrom entzogenen Säure. Das aufgefangene Gasquantum, auf die ganze Versuchsdauer umgerechnet, ist schliesslich gleich dem nicht als SO_2 oder SO_3 vorhanden gewesenen Gas, also der Summe von Sauerstoff und etwa angewandtem Stickstoff. Ist nun J_2 die Menge des verbrauchten Jods in Molen, $Ba(OH)_2$ die des verbrauchten Baryts in Molen und V das auf 0° und 760 mm reduzierte Gasvolum in Kubikcentimetern, so ergeben sich zunächst die absoluten Mengen der in Betracht kommenden Stoffe, wiederum in Molen:

$$\begin{aligned} SO_2 &= J_2 = M_1 \\ SO_3 &= Ba(OH)_2 - 2J_2 = M_2 \\ O_2 &= \frac{V}{22420} = M_3, \end{aligned}$$

wenn ohne Stickstoff gearbeitet wurde; im anderen Falle ist $\frac{V}{22420} + \frac{1}{2}SO_3$ die Menge der angewandten Luft, und von dieser sind 21% Sauerstoff = M_3 , 79% Stickstoff (inkl. dem ihm hier gleichwertigen Argon) = M_4 .

Für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{C^2_{SO_2} \cdot C_{O_2}}{C^2_{SO_3}}$$

werden aber die Konzentrationen der reagierenden Stoffe gebraucht. Nun ist die Gesamtkonzentration des Gasgemisches — im heissen Kontakt-raum — der Bruchteil $\frac{B+h}{760 \cdot (1+at)}$ von demjenigen, die bei 0° und 760 mm herrschen würde, oder in Molen pro Liter ausgedrückt:

$$\frac{B+h}{760} \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{1}{22,42}$$

Die Konzentration der einzelnen Stoffe ist dann:

$$= \frac{C_{SO_2}(C_{SO_3}, C_{O_2}, C_{N_2})}{M_1(M_2, M_3, M_4)} \cdot \frac{B+h}{760} \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{1}{22,42}$$

und es ergibt sich daher für K der Wert

$$K = \frac{M^2_{SO_2} \cdot M_{O_2}}{M^2_{SO_3} \cdot \Sigma M} \cdot \frac{B+h}{760} \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{1}{22,42}$$

Die hinter dem Ofen gewonnenen analytischen Data genügen demnach vollkommen zur Berechnung der Versuche. Es wurden aber, wie oben erwähnt, auch vor dem Ofen noch eine Anzahl Messungen angestellt, die zur Kontrolle jener Data verwendet werden konnten. Es war für jede Serie der Nernstlampen-Widerstände — deren Stromstärke übrigens durch ein auf 1 bis 2% ablesbares Ampèremeter kontrolliert wurde — die pro Minute entwickelte Menge Sauerstoff ermittelt worden, und ausserdem wurde im Gasstrom das Verhältnis $SO_2:O_2$ bestimmt. Dadurch ist die während der bekannten Dauer eines Versuches den Ofen durchströmende absolute Menge Sauerstoff und schweflige Säure bekannt und es muss dies SO_2 als $SO_2 + SO_3$, der Sauerstoff als $O_2 + \frac{1}{2}SO_3$ bei der Analyse wiedergefunden werden²⁾.

Das war im allgemeinen in sehr befriedigender Weise der Fall; aber dass diese Kontrolle nicht unnötig war, zeigte sich bei einigen Versuchen bei relativ niedriger Temperatur. Hier wurde — die Versuche waren mit Luft angestellt — im Gasmessrohr so viel Gas gesammelt, dass, selbst wenn dasselbe als reiner von Sauerstoff völlig befreiter Stickstoff in Rechnung gesetzt wurde, die ihm nach der Zusammensetzung der Luft entsprechende Menge Sauerstoff immer noch kleiner war als die, welche als SO_3 gefunden worden war. Der Grund der Erscheinung war wahrscheinlich der³⁾, dass das Platin vor

1) $B+h$: Barometerstand + Höhe der in den Analysiergefässen vorgelegten Flüssigkeitssäulen.

2) Diese Kontrollmessungen wurden später nur noch gelegentlich ausgeführt, nachdem erwiesen war, dass sie mit den eigentlichen Bestimmungen übereinstimmen.

3) Die einfachere Erklärung, der Sauerstoff sei durch das Gasgemenge noch nicht vollkommen herausgewaschen gewesen, trifft wahrscheinlich nicht zu, da bei anderen Versuchen die Geschwindigkeit, mit der dies geschah, stets sehr gross war, so dass eine Stunde Durchleitung des Gasgemisches vor Beginn der Analyse genügte, um allen Sauerstoff auszuspielen.

dem Versuch dauernd mit reinem Sauerstoff behandelt, an das sauerstoffärmere Gasgemisch Sauerstoff abgegeben hatte¹⁾. Es ist infolge dieser Beobachtung die Zeit, während derer vor dem Beginn der eigentlichen Messung das Gasgemisch schon den Apparat durchströmte, für die niedrigeren Temperaturen immer so lange verlängert worden, bis konstante Resultate erlangt wurden (in maximo nach 4 Stunden), während bei den höheren Temperaturen schon nach 1 Stunde dieser Zustand stets sicher erreicht war.

Ein paar Worte mögen noch der Frage gewidmet sein, ob die benutzte Methode zur Bestimmung von SO_2 , SO_3 und O_2 nebeneinander zuverlässig ist, vor allem ob nicht bei der grossen Sauerstoff-Empfindlichkeit sowohl des Jodwasserstoffs in saurer Lösung wie der schwefligen Säure ein Teil der gemessenen Oxydation der letzteren nicht in dem erhitzten Kontaktraum, sondern erst in der zur Absorption verwendeten Lösung stattfindet, wodurch natürlich das Gleichgewicht fälschlich zu Gunsten von SO_3 verschoben erscheinen würde. Diese Frage ist zu verneinen. Erstens ist unsere Methode die allgemein in der Technik benutzte, zur Bestimmung des SO_2 , zweitens haben Versuche, die vor längerer Zeit im hiesigen Institut angestellt worden sind, ergeben, dass die Geschwindigkeit, mit der Jodwasserstoff in saurer Lösung durch Schütteln mit Sauerstoff oxydiert wird, erst bei erhöhter Temperatur oder bei Gegenwart von Katalysatoren erheblich ist. Drittens ergibt sich das gleiche Resultat aus einer Arbeit, die Raschig²⁾ kürzlich publiziert hat, und endlich haben wir uns selbst durch besondere Messungen von der Verwendbarkeit der Methode überzeugt. Diese waren unter möglichst ähnlichen Bedingungen angestellt, wie sie bei den Gleichgewichtsmessungen herrschten; in einer Waschflasche wurde eine bekannte Quantität Natriumsulfatlösung angesäuert, nachdem die Flasche mit Wasserstoff gefüllt war. Die so in Freiheit gesetzte schweflige Säure wurde durch einen Wasserstoffstrom ausgewaschen; diesem wurde dann mittels eines T -Rohres ein Strom von Sauerstoff beigemischt, und das Gemenge von H_2 , O_2 und SO_2 dann durch titrierte Jodlösung geleitet; in dieser wurde die schweflige Säure bis auf einen Verlust von in maximo 0,4% wiedergefunden, so dass auch durch diese direkteste Prüfung unsere Analysenmethode als exakt erwiesen ist, soweit die schweflige Säure in Betracht kommt. Dass endlich SO_3 in der Jodlösung quantitativ zurückgehalten wird, und dass andererseits kein Jod durch den Gasstrom

ihr entzogen wird, das liess sich sehr leicht durch Prüfung des unter der Gasmessröhre vorgelegten Wassers mit Lackmus und Stärke feststellen, die stets nur minimale Spuren beider Substanzen erkennen liess^{1) 2)}.

Ergebnisse der Messungen.

Nach dieser Methode haben wir nun zunächst bei einer passenden Temperatur festgestellt, dass die Reaktion dem Massenwirkungsgesetz gehorcht, d. h., dass die nach der Gleichung

$$K = \frac{C^2_{SO_3} \cdot C_{O_2}}{C^2_{SO_2}}$$

berechnete Konstante tatsächlich innerhalb der Grenzen der Versuche unabhängig ist: von dem Verhältnis $SO_2 : O_2$, von der An- oder Abwesenheit von Stickstoff und von der Richtung, in der das Gleichgewicht erreicht wurde. Natürlich ist sie auch unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit, aber das beweist nur, dass wir bei unseren Versuchen das Gleichgewicht wirklich erreicht haben, nicht dass dies dem Massenwirkungsgesetze gehorcht.

Diese Versuche wurden bei $727^\circ C. = 1000^\circ$ abs. angestellt und finden sich in umstehender Tabelle 2 vereinigt. In dieser findet sich unter Nr. die Nummer des Versuchs, unter T die absolute Temperatur, unter $B + h$ der Druck, Barometerstand + Höhe der Wassersäulen in den Analysiergefässen, unter R die Richtung der Reaktion, $B =$ Bildung, von den Komponenten ausgehend, $Z =$ Zersetzung, von einem SO_3 -reicheren Gasgemisch ausgehend³⁾, unter G die Strömungsgeschwindigkeit in Kubikcentimetern pro Minute. Es folgt die Zusammensetzung des Gases vor dem Versuch $2 SO_2 : O_2 : N_2$, die bei äquivalenten Mengen der beiden ersteren $1 : 1 : n$ ist. Die Spalte Prozent gibt die Ausbeute $100 SO_3 / SO_{2 \text{ anfängl.}}$, aus den nächsten Reihen berechnet. Diese enthalten die analytisch gefundenen Mengen von SO_2 , SO_3 und O_2 in Molen 10^{-4} ; daraus berechnen sich die Partialdrucke der nächsten drei Reihen und aus diesen schliesslich die Konstante, welche die vorletzte Spalte angibt.

1) Die Abscheidung der SO_3 aus unseren Gasströmen machte unerwarteterweise nicht die geringsten Schwierigkeiten; nur bei ganz schnellen Gasströmen gingen Spuren von NH_3 durch die Waschflasche, die aber dann mit dem Sperrwasser des Gasmessrohres ausgeschüttelt, beim ersten Tropfen Barytzusatz bereits überneutralisiert waren.

2) In seinem Vortrage Berlin 1903 stellt Knietsch ausser anderen noch folgende Forderungen für eine exakte Untersuchungsmethode auf: konstante Wirksamkeit des Katalysators und konstantes Verhältnis zwischen SO_3 und angewandtem Platinkontakt in der Zeiteinheit. Es ist ersichtlich, dass diese, wenn nur Gleichgewichte gemessen werden sollen, unnötig sind.

3) Vergl. S. 377.

1) Entsprechend den Beobachtungen von Wöhler, Berichte des Kongresses, Berlin 1903, Bd. I. 592.

2) Zeitschr. f. angew. Chemie 1904, 577.

Tabelle 2.
 $T = 1000^{\circ} \text{ abs.} = 727^{\circ} \text{ C.}$

Nr.	T	B+h	R	G	2SO ₂ :O ₂ :N ₂	Prozent	Mole · 10 ⁴			Partialdrucke			K · 10 ³	K · 10 ³ corr.	
							SO ₂	SO ₃	O ₂	SO ₂	SO ₃	O ₂			
1	1003	770	B	9,7	0,21	1 0	59,6	31,9	47,0	161	132	195	673	3,82	3,49
2	1001	764	B	35,1	0,54	1 0	53,6	199	230	248	279	322	399	3,62	3,51
3	1000	760	B	5,4	0,62	1 0	52,2	15,9	17,5	18,2	309	338	353	3,59	3,59
4	1000	761	B	25,3	1,14	1 0	44,4	218	174	85,8	456	364	180	3,44	3,44
5	1000	760	B	27,4	1,20	1 0	43,7	369	287	130	470	365	167	3,48	3,48
6	1000	765	B	27,4	1,22	1 0	42,3	260	192	88,7	481	355	164	3,67	3,67
7	1000	753	B	22,4	1,68	1 0	37,2	388	230	69,8	564	334	102	3,50	3,50
8	1000	758	B	23,8	1,68	1 0	37,1	252	148	44,9	566	333	101	3,52	3,52
9	1001	760	B	20,1	3,97	1 0	20,8	379	99,5	10,5	775	203	22	3,79	3,67
10	998	765	B	5,6	1,23	1 3,76	35,3	91,2	50,0	32,5	234	128	83	3,40	3,62
11	997	764	B	5,7	1,23	1 3,76	35,8	101	56,6	35,9	233	130	82	3,25	3,58
12	1001	759	B	53,4	1,31	1 3,76	34,1	339	175	109	248	128	80	3,65	3,54
13	1001	760	B	47,3	1,55	1 3,76	32,3	337	161	80,4	283	136	68	3,63	3,52
14	1000	758	Z	14,1	0,53	1 0	54,4	178	212	261	273	325	402	3,43	3,43

Mittel 3,54

Eine Betrachtung der K in der vorletzten Spalte ergibt ihre Unabhängigkeit von der Richtung der Reaktion (Versuch 14 gegen die übrigen) und von der Strömungsgeschwindigkeit: z. B. Versuch 2 gegen 3, $G = 35,1$ gegen 5,4 oder Nr. 11 und 12 gegen 13 und 14, $G = 5,6$, bzw. 5,7 gegen 53,4 und 47,3; und endlich ihre Unabhängigkeit von der Zusammensetzung des Gasgemisches. Das Verhältnis von $2SO_2:O_2$ geht von 0,21 (Versuch 1) bis 3,97 (Versuch 9), wobei der Partialdruck des im Gleichgewicht vorhandenen Sauerstoffs von 0,673 auf 0,022, also im Verhältnis 100:3 zurückgeht, ohne dass K sich dabei irgend erkennbar änderte, und schliesslich ist K auch von der An- oder Abwesenheit von Stickstoff unabhängig (Versuch 1 bis 9 und 14 gegen 10 bis 13). Diese Unveränderlichkeit der K -Werte würde noch deutlicher zur Geltung kommen, wenn es gelungen wäre, die Temperaturschwankungen völlig auszuschliessen. Denn wenn man mittels der aus den nächsten Tabellen zu entnehmenden Beziehung zwischen K und T die K der Tabelle 2 alle auf 1000° umrechnet, so erhält man die Werte der letzten Spalte und damit eine experimentelle Verifikation des Massenwirkungsgesetzes, wie sie in gleichem Umfange und in gleicher Exaktheit wohl noch an keiner anderen Reaktion erbracht worden ist. Dass diese Exaktheit mit der hohen Versuchstemperatur zusammenhängt, bei der die Abweichungen von den Gasgesetzen sehr klein geworden sind, das braucht wohl kaum betont zu werden.

Bei den übrigen Temperaturen haben wir uns darauf beschränkt, durch eine mässige Anzahl von Versuchen unter mässig variierten Bedingungen jeweils eine hinreichende Zahl von Daten zur Berechnung von K zu erhalten. Wir

stellen die Ergebnisse dieser Messungen, die sich über das Intervall von 527 bis 897° C. erstrecken, in etwas weniger ausführlicher Form in den folgenden Tabellen 3 bis 9 zusammen, deren Angaben wohl keiner Erläuterung mehr bedürfen.

Tabelle 3.
 $T = 801^{\circ} \text{ abs.} = 528^{\circ} \text{ C.}$

Nr.	T	B+h	R	G	2SO ₂ :O ₂ :N ₂	SO ₂	SO ₃	O ₂	K · 10 ³	
1	801	755	Z	11,7	0,68	1 3,76	29,9	24,7	77,7	1,55
2	801	757	Z	11,9	0,81	1 3,76	54,7	381	79,0	1,62
3	801	779	Z	16,7	1,10	1 3,76	59,2	249	15,0	1,55
4	801	756	Z	14,5	0,54	1 0	39,9	731	350	1,40
5	801	753	Z	16,3	1,07	1 0	59,2	345	15,2	1,61

Mittel 1,55

Tabelle 4.
 $T = 852^{\circ} \text{ abs.} = 579^{\circ} \text{ C.}$

Nr.	T	B+h	R	G	2SO ₂ :O ₂ :N ₂	SO ₂	SO ₃	O ₂	K · 10 ³	
1	850	750	Z	4,0	0,31	1 3,76	56,1	38,2	135	7,17
2	852	761	B	63,0	0,75	1 3,76	93,7	279	54,1	7,57
3	852	765	B	61,7	0,97	1 3,76	130	373	71,7	8,08
4	352	765	B	26,0	1,16	1 0	104	318	22,4	7,78
5	852	761	B	24,5	1,21	1 0	167	468	28,3	7,71

Mittel 7,66

Tabelle 5.
 $T = 900^{\circ} \text{ abs.} = 627^{\circ} \text{ C.}$

Nr.	T	B+h	R	G	2SO ₂ :O ₂ :N ₂	SO ₂	SO ₃	O ₂	K · 10 ³	
1	900	754	B	28,7	0,64	1 3,76	118	241	159	3,26
2	900	756	B	23,4	0,83	1 3,76	131	238	103	3,21
3	900	753	B	24,1	0,85	1 3,76	71,7	126	53,4	3,34
4	898	752	B	11,4	0,79	1 0	56,0	166	57,5	3,16
5	900	752	B	11,4	0,85	1 0	69,4	193	57,0	3,11
6	900	762	B	25,9	1,18	1 0	161	310	44,3	3,14
7	902	762	B	25,8	1,18	1 0	181	339	49,6	3,35

Mittel 3,16

Tabelle 6.

$T = 953^{\circ}$ abs. = 680° C.

Nr.	T	B+h	R	G	$2SO_2 : O_2 : N_2$	SO ₂	SO ₃	O ₂	K · 10 ⁸		
1	955	756	B	5,4	0,65	1	0	44,9	76,9	52,9	1,31
2	953	761	B	32,6	0,97	1	0	192	280	102	1,08
3	953	761	B	32,0	0,97	1	0	174	241	93,8	1,22
4	953	758	B	25,0	1,11	1	0	200	263	77,2	1,04
5	953	761	B	25,5	1,13	1	0	151	196	56,0	1,06
6	951	759	B	25,9	1,15	1	0	212	273	72,9	1,00
7	953	756	B	25,8	1,20	1	0	193	230	61,3	1,13

Mittel 1,12

Tabelle 7.

$T = 1062^{\circ}$ abs. = 789° C.

Nr.	T	B+h	R	G	$2SO_2 : O_2 : N_2$	SO ₂	SO ₃	O ₂	K · 10 ⁸		
1	1064	752	Z	13,9	0,49	1	0	144	87,8	191	1,37
2	1065	752	Z	17,5	0,50	1	0	158	96,0	206	1,38
3	1060	756	Z	12,6	0,51	1	0	143	98,7	186	1,05
4	1062	760	Z	11,2	0,52	1	0	151	93,7	189	1,30
5	1062	766	B	28,0	0,95	1	0	275	134	149	1,29
6	1060	765	B	28,5	0,97	1	0	333	172	174	1,11
7	1063	765	B	26,0	1,22	1	0	263	109	93,6	1,35
8	1062	765	B	26,0	1,23	1	0	270	117	98,6	1,25
9	1060	765	B	28,0	1,21	1	0	293	142	109	1,00

Mittel 1,26

Tabelle 8.

$T = 1105^{\circ}$ abs. = 832° C.

Nr.	T	B+h	R	G	$2SO_2 : O_2 : N_2$	SO ₂	SO ₃	O ₂	K · 10 ⁸		
1	1105	760	B	13,7	0,31	1	0	204	97,5	443	2,86
2	1105	763	B	11,3	0,60	1	0	219	87,3	212	2,86
3	1105	760	B	9,3	0,61	1	0	202	81,2	194	2,77
4	1105	766	B	14,4	1,36	1	0	258	75,9	89,9	2,71

Mittel 2,80

Tabelle 9.

$T = 1170^{\circ}$ abs. = 897° C.

Nr.	T	B+h	R	G	$2SO_2 : O_2 : N_2$	SO ₂	SO ₃	O ₂	K · 10 ⁸		
1	1170	762	B	15,3	0,26	1	0	199	55,9	455	8,16
2	1170	762	B	14,1	0,29	1	0	291	81,6	596	8,16
3	1170	768	B	7,9	0,95	1	0	367	64,7	209	8,15

Mittel 8,16

Die Uebereinstimmung der K -Werte ist auch bei diesen Tabellen eine durchaus befriedigende, und man erkennt unschwer, dass auch hier die grössten Schwankungen derselben von der Unsicherheit der Temperatur herrühren, die ja, wie durch die Untersuchungen von Knietsch und anderen längst bekannt, das Gleichgewicht sehr erheblich beeinflusst. Verwerten wir die Beziehung zwischen K und T in bekannter Weise, um die Wärmetönung der Reaktion SO_2 (Gas) + O (Gas) = SO_3 (Gas) zu berechnen¹⁾, so erhalten wir folgende Tabelle 10, deren Angaben keiner Erläuterung bedürfen.

1) Z. B. Nernst, Theoret. Chemie, IV. Aufl., 634.

Tabelle 10.

T ^o C.	T ^o abs.	K	log K	d log K	dT	q	q Mittel
528	801	1,55 · 10 ⁻⁵	-4,810	0,684	51	21 300	21 900
579	852	7,55 · 10 ⁻⁵	-4,126	0,626	48	22 500	
627	900	3,16 · 10 ⁻⁴	-3,500	0,587	53	21 800	
680	953	1,12 · 10 ⁻³	-2,914	0,463	47	21 500	21 700
727	1000	3,54 · 10 ⁻³	-2,451	0,551	62	21 700	
789	1062	1,26 · 10 ⁻²	-1,900	0,347	43	21 700	21 500
832	1105	2,80 · 10 ⁻²	-1,552	0,463	65	21 100	
897	1170	8,16 · 10 ⁻²	-1,089				

Die Werte für q zeigen sehr kleine Schwankungen; nimmt man für je drei Intervalle das Mittel, so erkennt man, dass eine geringe Abnahme der Wärmetönung mit steigender Temperatur stattfindet. Hiermit schliessen sich unsere Werte in ganz überraschender Weise an die thermochemisch bestimmte Wärmetönung an. Berthelot hat für die Reaktion SO_2 (Gas) + $O = SO_3$ (Gas) 22 600 cal gefunden; ob an dieser Zahl noch eine Korrektur wegen der durch Kontraktion gewonnenen Arbeit (-300 cal) anzubringen ist, ist nicht festzustellen¹⁾, ist aber auch ohne Bedeutung. Wenn wir unsere Werte mit $dq/100^{\circ} = 200$ cal auf Zimmertemperatur extrapolieren, so erhalten wir 23 100 cal, eine ganz vorzügliche Uebereinstimmung. Man kann die Zahlen noch benutzen, um die spezifische Wärme von SO_3 (für konstantes Volumen) zu berechnen. Es ist:

$$q_0 - 700 \cdot c_{SO_3} = q_{700} - 700 \cdot c_{(SO_2 + 1/2 O_2)}$$

Nun ist $c_{SO_3} = 4,5 + 0,009 \cdot T$, $c_{1/2 O_2} = 2,5$, daraus folgt $c_{SO_2} = 4,5 + 0,016 \cdot T$, oder für 100° C. (für welche Temperatur die Data von Regnault²⁾ für die meisten anderen Gase gelten) etwa 10,6, eine Zahl, die sich aufs beste zwischen die für ähnliche Gase gültigen einordnet.

Es kann daher wohl ohne Uebertreibung gesagt werden, dass das Gleichgewicht der Kontakt-Schwefelsäure in so vorzüglicher Weise den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes und der Thermodynamik gehorcht, dass es als einer der besten Schulfälle dieser Beziehungen gelten kann. Aber so gut unsere Versuche diese Uebereinstimmung zum Ausdruck bringen, so schlecht stimmen sie zu den meisten Messungen, die bisher von anderer Seite an demselben Objekt angestellt worden sind, zu den klassischen Bestimmungen von Knietsch (Berichte 1901), zu denen von Bodländer und von Koeppen und schliesslich zu denen, die Küster³⁾ kürzlich mitgeteilt hat.

Um diesen Vergleich durchführen zu können, brauchen wir eine Gleichung für den Zusammen-

1) Wir fanden nur die Angabe „experiences inédites“ in Compt. rend. 90, 1449.

2) Ostwald, Lehrbuch 1, 240.

3) Küster, Zeitschr. f. anorg. Chemie 42, 453 (1904).

hang von K und T ; eine solche ergibt sich aus der oben berechneten Wärmetönung und deren Temperaturkoeffizienten¹⁾:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2} = \frac{47300}{RT^2} - \frac{4T}{RT^2}$$

oder integriert:

$$\log K = -\frac{10373}{T} - 2,222 \log T + 14,585.$$

Ihren Anschluss an die Messungen zeigt

Tabelle 11.

$T^{\circ} C.$	$T^{\circ} abs.$	$\log K$ gef.	$\log K$ ber.
528	801	-4,809	-4,817
579	852	-4,126	-4,099
627	900	-3,500	-3,502
680	953	-2,914	-2,893
727	1000	-2,451	-2,453
798	1062	-1,900	-1,922
832	1105	-1,553	-1,573
897	1170	-1,089	-1,083

Da die Konstanten der Gleichung aus unseren Werten der Wärmetönung direkt abgeleitet sind, und da diese mit den bei Zimmertemperatur bestimmten harmonieren, so kann die Gleichung als Ausdruck für das Gleichgewicht der Kontaktschwefelsäure sicherlich zwischen 0 und 1000 $^{\circ} C.$ gelten.

Wir wollen sie zunächst benutzen, um den Vergleich mit den Messungen von Knietsch durchzuführen, was in folgender Tabelle 12 geschehen mag. Diese enthält für einige Temperaturen die K -Werte von Knietsch von uns berechnet, unsere K , das Verhältnis beider und schliesslich die Temperaturen, bei denen die Zahlen von Knietsch gelten müssten, um sich den unsrigen einzufügen.

Tabelle 12.

	500 $^{\circ}$	600 $^{\circ}$	700 $^{\circ}$	800 $^{\circ}$	900 $^{\circ}$
Knietsch	$2,8 \cdot 10^{-9}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$
Wir	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$
Verhältn.	1,9 485 $^{\circ}$	2,1 574 $^{\circ}$	3,7 650 $^{\circ}$	4,1 728 $^{\circ}$	2,3 848 $^{\circ}$

Wie man sieht, sind die Unterschiede der Ergebnisse beider Arbeiten recht gross; wir haben verschiedene Möglichkeiten in Erwägung gezogen, welche diese Unterschiede erklären könnten, und halten für den wahrscheinlichsten Grund der Diskrepanz eine Unsicherheit der Temperatur; ohne Anwendung ganz besonderer Vorsichtsmaassregeln fällt die Temperatur in jedem Röhrenofen nach den Enden hin sehr stark ab; nimmt man an, dass bei Knietsch' Versuchen die Temperaturmessung in der Mitte

1) Da die K unter Benutzung von O_2 als Einheit berechnet worden sind, so muss hier die doppelte der oben ermittelten (auf $\frac{1}{2} O_2$ bezogenen) Wärmetönung verwendet werden. — T ist die absolute Temperatur.

des Ofens erfolgte, so würde ein Temperaturabfall von 15, 26, 50, 72, 52 $^{\circ}$ bis zum Ende der Röhre anzunehmen sein, um beide Untersuchungen miteinander in Einklang zu bringen. Es ist natürlich für uns unmöglich, zu sagen, ob solche Temperaturunterschiede bei jenen Messungen vorgekommen sein können, undenkbar scheint es uns nicht bei der grossen Schwierigkeit, die ihre Vermeidung stets mit sich bringt.

Bestärkt werden wir in dieser Vermutung dadurch, dass Knietsch in der oft erwähnten späteren Arbeit (Kongress Berlin 1903), in welcher auf definierte Temperatur durch Konstruktion eines speziellen, höchst genialen Ofens besonderes Gewicht gelegt wurde, Resultate erhielt, die mit den unsrigen aufs beste harmonieren. Wir geben eine Gegenüberstellung beider Messungsreihen in folgender Tabelle 13.

Tabelle 13.

T°	Nr.	K_{Knietsch}	K_{Wir}
430	Ia1	$2,07 \cdot 10^{-6}$	} $3,22 \cdot 10^{-7}$
	Ia2	$2,00 \cdot 10^{-6}$	
	Ib1	$1,55 \cdot 10^{-7}$	
	Ib2	$2,05 \cdot 10^{-7}$	
	IVa1	$5,19 \cdot 10^{-7}$	
	IVa2	$5,20 \cdot 10^{-7}$	
	Va1	$1,55 \cdot 10^{-7}$	
	Va2 ¹⁾	$1,40 \cdot 10^{-7}$	
	Mittel ²⁾	$2,72 \cdot 10^{-7}$	
460	IIIa1	$1,33 \cdot 10^{-6}$	} $1,17 \cdot 10^{-6}$
	IIIb1	$0,67 \cdot 10^{-6}$	
470	II1	$2,10 \cdot 10^{-6}$	} $1,80 \cdot 10^{-6}$
	II2	$2,34 \cdot 10^{-6}$	
490	Vb1	$5,99 \cdot 10^{-6}$	} $3,87 \cdot 10^{-6}$
	Vb2	$3,01 \cdot 10^{-6}$	
560	IVb1	$4,97 \cdot 10^{-5}$	} $4,42 \cdot 10^{-5}$
	IVb2	$4,41 \cdot 10^{-5}$	
640	IVc1	$5,04 \cdot 10^{-4}$	$4,45 \cdot 10^{-4}$

Es sind in der Tabelle nur die zwei Versuche mit Zusatz von Wasserdampf weggelassen, die notorisch infolge Vergiftung des Katalysators das Gleichgewicht nicht erreichen liessen. Alle anderen stimmen sehr gut zu unseren Messungen, ausser den beiden ersten; bei diesen ist vielleicht die Temperatur durch ein Versehen zu 430 $^{\circ}$ angegeben worden, statt zu 470 $^{\circ}$, wo sie vorzüglich sich an die übrigen anschliessen würden. Trifft diese Vermutung nicht zu, so

1) Obige K ist berechnet unter der Annahme, dass der Versuch bei 5,3 Atm. Gesamtdruck ausgeführt wurde. Wurden 5,3 Atm. Ueberdruck angewandt, also 6,3 Atm. Gesamtdruck, so wird $K = 1,68$.

2) Mit Ausschluss der beiden ersten Werte berechnet.

kann bei diesen beiden das Gleichgewicht nicht erreicht sein und ihre untereinander völlig übereinstimmenden Ergebnisse würden ein neuer

Messungen zeigen die Ergebnisse der letzten Arbeit auf diesem Gebiet aus dem Lungeschen Laboratorium¹⁾. Wir haben auch aus diesen

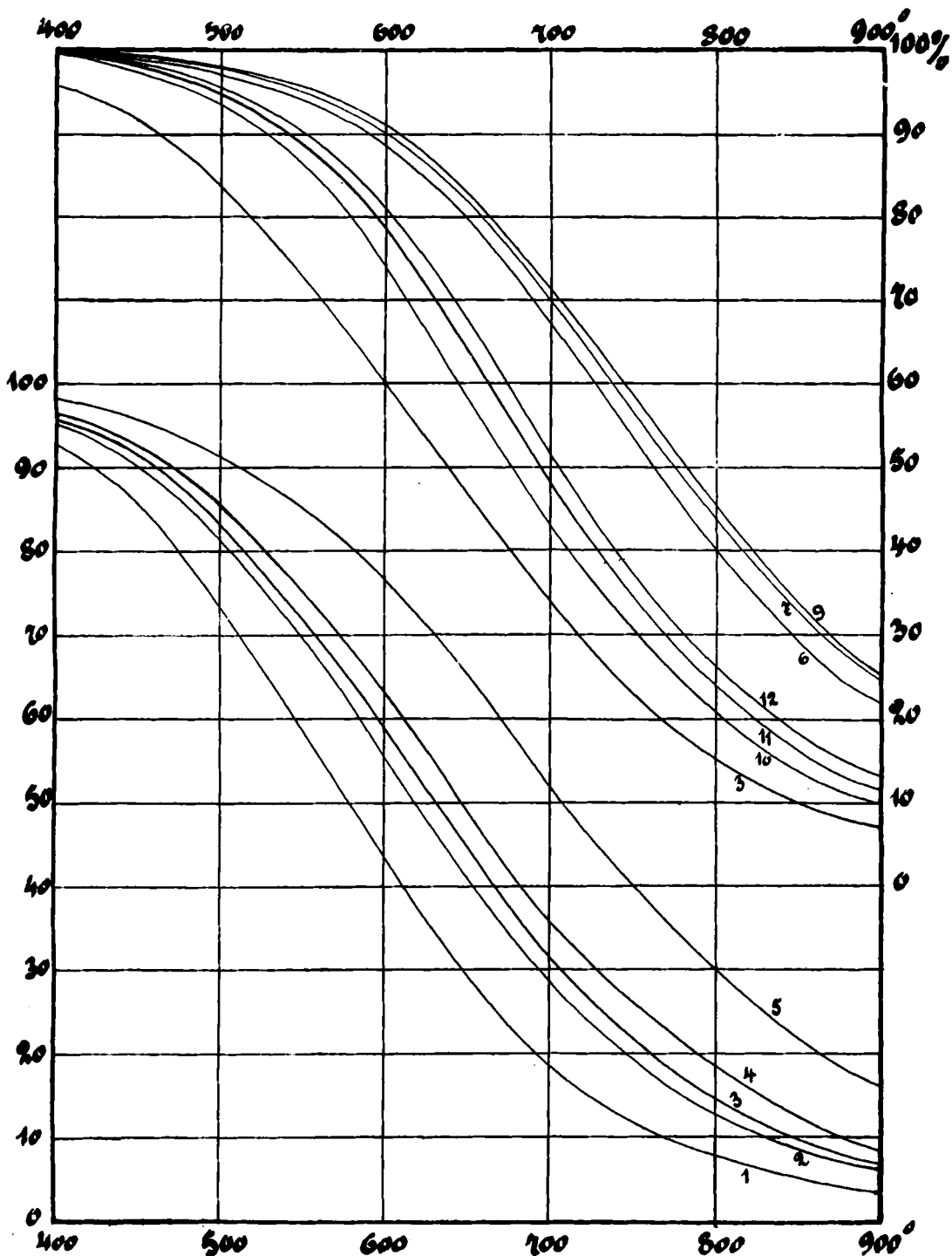


Fig. 129.

Beweis sein für die auch anderweit gefundene Tatsache, dass ein Zusatz von Stickstoff auf die relative Geschwindigkeit der Verbrennung der schwelligen Säure ohne Einfluss ist.

Die gleiche Uebereinstimmung mit unseren

Messungen die Konstanten berechnet und stellen sie den unsrigen gegenüber.

1) Lunge und Reinhardt, Zeitschr. f. angew. Chemie 1904, 1041.

Tabelle 14.

T°	$K_{L. \& R.}$	K_{Wir}
625	$4,48 \cdot 10^{-4}$	$2,97 \cdot 10^{-4}$
652	$7,61 \cdot 10^{-4}$	$5,85 \cdot 10^{-4}$
677	$1,27 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-3}$
700	$3,20 \cdot 10^{-3}$	$1,94 \cdot 10^{-3}$

Die Uebereinstimmung ist so gut, wie bei den nur ungefähren Angaben, die die Verfasser über die Zusammensetzung des Gasgemisches machen, nur irgendwie zu erwarten ist — natürlich nur oberhalb der Temperatur des „Optimums“, da ja unterhalb desselben das Gleichgewicht der Kontaktschwefelsäure wegen der besonderen Eigenschaften des Eisenoxydkontaktes nicht erreicht werden kann¹⁾.

Mit den Messungen von Bodländer und von Köppen und mit denen von Küster, die ihrerseits mit der ersten Arbeit von Knietsch leidlich harmonisieren, sind unsere Ergebnisse nicht in Einklang zu bringen. Es dürfte aber angebracht sein, die Diskussion hierüber zu verschieben, bis die in Aussicht stehende Publikation von Lucas²⁾ erfolgt ist und auch die letzten Messungen zum Vergleich herangezogen werden können, die der uns leider zu früh ent-rissene Bodländer angeregt, aber nicht mehr hat zu Ende führen können.

Zum Schluss wollen wir noch in einigen Tabellen und Kurven (Fig. 129) eine Zusammenstellung geben von einigen Ausbeuteberechnungen, die wir für eine Anzahl von Gasgemischen auf Grund unserer Messungen durchgeführt haben. Es ist bei allen vorausgesetzt, dass der Gesamtdruck des Gemisches eine Atmosphäre beträgt; die Rechnung wurde, weil die Gleichgewichtsgleichung nach x , der Ausbeute, nicht direkt auflösbar ist, auf einem Umwege geführt, der indes, da für das Resultat gleichgültig, wohl nicht näher erläutert zu werden braucht. Zu den Tabellen ist eine Bemerkung kaum erforderlich; die Kurven entsprechen den Serien der Tabellen, nur ist Nr. 8 fortgelassen worden, weil sie zu nah zwischen 7 und 9 fällt. Um Raum zu sparen, sind alle Kurven in einem Bilde vereinigt worden, und es gelten für die unteren fünf die links, für die übrigen die rechts befindlichen Bezeichnungen der Ordinaten.

Natürlich bieten diese Berechnungen den oben mitgeteilten Werten von K gegenüber nichts Neues, aber sie haben vor ihnen den grossen Vorzug der Anschaulichkeit, der leider

1) Zur Theorie dieses Prozesses siehe: Keppeler, Zeitschr. f. angew. Chemie 1902, 809, und d'Ans, Dissertation, Darmstadt 1904.

2) Conf. oben, S. 374, Fussnote 2.

dem sonst so bequemen Begriff der Gleichgewichtskonstanten K fehlt. So mag man den folgenden Zusammenstellungen einen allgemeinen Ueberblick über die Veränderlichkeit der Ausbeute und hier und da auch eine Angabe über die erreichbare Ausbeute bei gegebener Zusammensetzung der Gase und bei gegebener Temperatur entnehmen, die andernfalls aus K nur durch eine ziemlich umständliche Rechnung abzuleiten ist.

Tabelle 15.

Stöchiometrisches Gemisch in Verdünnung mit Stickstoff.

Nr.	N_2	SO_2	O_2	400°	500°	600°	700°	800°	900°
1	0	66,67	33,33	98,1	91,3	76,3	51,5	30,1	16,0
2	79,00	14,00	7,00 ¹⁾	96,3	84,7	62,2	35,2	18,3	8,2
3	84,85	10,10	5,05 ²⁾	95,7	83,2	59,1	31,9	15,0	7,0
4	89,50	7,00	3,50	95,2	81,2	55,5	28,5	12,9	6,0
5	97,00	2,00	1,00	92,7	73,2	43,0	18,4	7,5	3,3

Tabelle 16.

Schwellige Säure und Sauerstoff ohne Stickstoff.

Nr.	N_2	SO_2	O_2	400°	500°	600°	700°	800°	900°
1	0	66,67	33,33	98,1	91,3	76,3	51,5	30,1	16,0
6	0	33,33	66,67	99,7	97,3	88,5	66,6	40,4	22,0
7	0	14,00	86,00	99,8	97,9	90,3	69,8	43,9	24,4
8	0	7,00	93,00	99,8	98,1	90,5	70,7	44,9	25,3
9	0	2,00	98,00	99,8	98,2	90,8	71,2	45,5	25,6

Tabelle 17.

Röstgase in Verdünnung mit Luft.

Nr.	Luft Proz.	N_2	SO_2	O_2	400°	500°	600°	700°	800°	900°
3	0	84,85	10,10	5,05	96,2	83,2	59,1	31,9	15,0	7,0
10	1,444	83,00	7,00	10,00	99,3	93,4	73,3	42,5	20,5	9,8
11	2,194	81,40	4,00	14,60	99,4	94,9	78,3	48,1	24,2	11,7
12	3,944	80,00	2,00	18,00	99,5	95,6	80,5	51,3	26,3	12,9

Wir wollen diese Mitteilung nicht schliessen, ohne uns einer Dankspflicht zu entledigen: Herr Dr. Oskar Hahn hat uns in den ersten Stadien der Arbeit seine bewährte Hilfe geliehen, indem er den Ofen und den Spannungsregulator³⁾ zu demselben baute und eine Anzahl von Vorversuchen ausführte. Ihm sei auch an dieser Stelle unser wärmster Dank ausgesprochen.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut.
(Eingegangen: 16. Mai.)

1) Durch Verbrennen von Schwefel in Luft entstandenes Gas.

2) Das von Knietsch studierte Röstgas nach Abzug des Luftüberschusses.

3) den er mit einigen wertvollen Verbesserungen gegenüber der früher (Zeitschr. f. physik. Chemie 44, 513) beschriebenen Form versehen hat.