

Die obengenannten Erscheinungen beim Rosten von Eisen in fließendem Wasser lassen sich nach dem soeben Gesagten leicht erklären. Betrachtet man vom Standpunkt der Evansschen Versuche die Vorgänge in eisernen Wasserleitungen, so kommt man zu folgenden Überlegungen:

Fließt in einem eisernen Rohre Wasser, so wird an den Stellen der Rohrwand mit hoher Fließgeschwindigkeit verhältnismäßig große Sauerstoffkonzentration herrschen und diese Stellen kathodisch machen. Anodisch werden die Stellen, an denen die Sauerstoffkonzentration geringer ist (etwa „blinde“ Rohrstränge oder Stellen, die aus irgendwelchen Gründen bereits vorher mit Rost bedeckt waren). An den anodischen Stellen geht Eisen in Lösung, an den kathodischen wird Wasserstoff oxydiert.

Der Elektrolyt der Lösung ist Calciumbicarbonat. HCO_3^- -Ionen wandern zur Anode und bilden hier Eisen(II)bicarbonat, Calciumionen wandern zur Kathode und stören hier, indem sie die verbrauchten Wasserstoffionen ersetzen, das Calciumbicarbonat-Kohlensäure-Gleichgewicht. Es scheidet sich dann festes Calciumcarbonat direkt an der eisernen Rohrwand ab, weil Eisen die Fähigkeit hat, die Übersättigung von Calciumbicarbonatlösungen aufzuheben⁷⁾. Durch diesen Vorgang wird die kathodische Fläche von der weiteren Reaktion allmählich abgesperrt, und infolgedessen kann auch an den anodischen Stellen die Rostbildung bald nur so langsam fortschreiten, wie Sauerstoff durch den schon gebildeten Rost zu dem Eisen diffundiert.

Um zu zeigen, daß in der Tat nicht die Adsorption von Kohlensäure durch Eisen(III)hydroxyd, sondern die kathodische Reaktion die Bildung der Schutzhaut hervorruft, wurden einige Versuche ausgeführt, bei denen ein alter Kunstgriff der Korrosionsforschung angewandt wurde. Es wurde statt des Eisens eine Kathode aus edlerem Metall, und zwar aus Platin, gewählt⁸⁾.

In ein Becherglas von 250 cm³ Inhalt, in dem sich eine mit Kohlensäure und Calciumcarbonat gesättigte Lösung befand, wurden ein eisernes Plättchen und eine Platinelektrode gehängt. Die Platinelektrode bestand aus einem zylinderförmig gebogenen rauhen Platinblech, das mehrere Löcher von etwa 3 mm Durchmesser hatte. Eisenplättchen und Platinelektrode wurden über ein Amperemeter leitend verbunden, und durch das Innere der

⁷⁾ Orlow, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 191, 87 [1930].

⁸⁾ Vgl. dazu Mugdan, Ztschr. Elektrochem. 9, 449 [1903]; Walker, Cederholm u. Bent, Journ. Amer. chem. Soc. 29, 1259 [1907]; Bauer u. Vogel, Mitt. Staatl. Materialprüfungsamt 36, 114 [1918]; Tödt, Ztschr. Elektrochem. 34, 853 [1928].

Platinelektrode wurde ein Sauerstoffstrom (etwa 1 l Sauerstoff/ Stunde) geleitet. Das Amperemeter zeigte einen Strom von 1,2 Milliampere an, der im Laufe von 6 Stunden auf 0,6 Milliampere sank. Nach dieser Zeit wurde der Versuch abgebrochen, die Platinelektrode herausgehoben, mit destilliertem Wasser abgespült und in etwa 1%ige Essigsäure getaucht. Hierbei trat eine deutliche Gasentwicklung auf. Als diese beendet war, wurde in der Lösung der Kalk titrimetrisch bestimmt. Es waren 8,2 mg CaO, entsprechend 14,7 mg CaCO_3 am Pt-Blech.

Berechnet man nach dem Faradayschen Gesetz die dem geflossenen Strom entsprechende Calciummenge, so ergibt sich für die Durchschnittsstromstärke von 0,9 Milliampere

$$\frac{0,9 \cdot 6 \cdot 3600 \cdot 50}{96500} \text{ mg } \text{CaCO}_3 = 10,0 \text{ mg } \text{CaCO}_3.$$

Eine Wiederholung des Versuchs ergab einen Niederschlag mit 18,2 mg CaCO_3 auf dem Platin und eine Stromstärke, die im Laufe von 6 Stunden von 1,1 Milliampere auf 0,7 Milliampere abfiel. Hieraus berechnet sich ebenfalls ein Wert von 10,0 mg CaCO_3 . Der höhere Wert der gefundenen CaCO_3 -Menge gegenüber der aus der Stromstärke errechneten beruht wohl darauf, daß ja nicht nur diese Menge sich abscheidet, sondern noch eine weitere Menge, der die zur Beständigkeit notwendige überschüssige Kohlensäure entzogen wurde.

Zur Kontrolle, ob nicht etwa die Ausscheidung darauf zurückzuführen ist, daß infolge des Durchleitens von Sauerstoff zuviel Kohlensäure aus der Lösung ausgetrieben wird, wurden die Versuche noch zweimal wiederholt mit dem einzigen Unterschied, daß jetzt Platin und Eisen nicht metallisch leitend verbunden waren. Auch hierbei schlug sich eine kleine Menge Calciumcarbonat auf dem Platin nieder. Diese betrug jedoch nur 1,6 mg und 1,0 mg CaCO_3 .

Schließlich wurde noch statt der Platinelektrode mit rauher Oberfläche eine Netzelektrode aus glattem Platindraht verwendet. Auf ihr ließ sich weder ohne noch mit Verbindung mit der Eisenelektrode ein Calciumcarbonatniederschlag feststellen, obgleich der im Amperemeter gemessene Strom immer größer als 1 Milliampere war. Die Oberflächenbeschaffenheit ist also von großer Bedeutung für die Abscheidung von Calciumcarbonat auf der Kathodenfläche.

Zusammenfassung.

In eisernen Wasserleitungsröhren, die von geeignetem Wasser durchflossen werden, bildet sich eine vor Korrosion schützende Schicht von Calciumcarbonat. Zur Bildung dieser Schicht muß eine gewisse Menge Sauerstoff im Wasser gelöst sein. Diese Wirkung des Sauerstoffs wird, im Gegensatz zu Tillmans, Hirsch und Schilling und im Anschluß an Evans, auf elektrochemische Erscheinungen zurückgeführt.

Durch Versuche wird gezeigt: Bei geeigneter Anordnung kann man mit Hilfe von Sauerstoff auch auf Platin Calciumcarbonat aus Calciumbicarbonatlösungen niederschlagen. [A. 157]

Laboratoriumsverfahren zur Herstellung von Sulfurylchlorid.

Von Prof. Dr. JULIUS MEYER,

Anorganische Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Breslau.

(Eingeg. 10. Dezember 1930.)

Vor einigen Jahren hat H. Danneel¹⁾ ein Verfahren beschrieben, nach dem man in einfacher und bequemer Weise Sulfurylchlorid in kleineren Mengen herstellen kann, indem man Chlor und Schwefeldioxyd nicht wie bisher mit Hilfe von Campher, sondern mittels aktiver Kohle vereinigt. Dieses Verfahren hat sich zu präparativen Zwecken sehr gut bewährt, und wir haben es häufig von präparativ arbeitenden Studierenden der Chemie und der Naturwissenschaften zum Nachweis der großen katalytischen Kraft der aktiven Kohle durchführen lassen. Indessen sind wir seit einiger Zeit von der Danneelschen Anordnung abgekommen und

führen die Vereinigung von Chlor und Schwefeldioxyd durch aktive Kohle in noch etwas einfacherer Form aus.

Als Katalysatorgefäß benutzen wir einen Kugelhühler mit sechs Kugeln, die von oben her nacheinander mit loser Glaswolle zur Hälfte angefüllt werden und eine Schicht von körniger aktiver Kohle tragen, so daß die Kugeln nicht ganz gefüllt sind. Als aktive Kohle haben wir verschiedene Produkte verwendet, die uns vom Verein für chemische und metallurgische Produktion in Aussig zur Verfügung gestellt worden waren. Sehr wirksam erwies sich eine mit „A. K. T. IV.“ bezeichnete Probe. Man verbraucht auf diese Weise erheblich weniger aktive Kohle als in der Danneel-

¹⁾ H. Danneel, Ztschr. angew. Chem. 39, 1553 [1926].

schen Vorrichtung, die mit 200–300 cm³ aktiver Kohle beschickt werden muß. Um im Anfang keine Gasverluste zu haben ist es empfehlenswert, die Beschickung der obersten Kugel mit einigen Kubikzentimetern flüssigen Sulfurylchlorids anzufeuchten. Dann tritt sofort die Vereinigung der beiden Gase zu Sulfurylchlorid ein. Während H. Danneel die quantitative Vereinigung der reagierenden Gase durch Kühlung mit Eis, oder noch besser mit Eiskochsalz erreicht, arbeiten wir bei der Temperatur des Leitungswassers, also zwischen 8° und 20°; dafür ist aber die Schicht der aktiven Kohle, durch welche die Gase hindurchziehen müssen, in dem von uns angewendeten Kugelhühler erheblich länger, so daß auch wir eine vollständige Vereinigung von Chlor und Schwefeldioxyd erreichen.

Der Kugelhühler mit der Beschickung von aktiver Kohle steht auf einer Saugflasche von 0,5 bis 1,0 l Inhalt, deren offener Stutzen durch ein Chlorcalciumrohr gegen Feuchtigkeit gesichert ist. Chlor und Schwefeldioxyd werden aus der Bombe entnommen und gehen durch Schwefelsäurewaschflaschen, die als Blasenähler dienen. Die beiden Gase treten durch ein T-Stück, das

auf den Kugelhühler aufgesetzt ist, ein. Reguliert man die Gasgeschwindigkeit so, daß drei bis vier Blasen in der Sekunde durch die Waschflaschen gehen, so fallen nach 15–20 min die ersten Sulfuryltropfen in die Saugflasche, und man erhält bei dieser mäßigen Geschwindigkeit in der Stunde ungefähr 150 g Sulfurylchlorid. Durch Verstärkung des Gasstromes kann die stündliche Ausbeute natürlich noch gesteigert werden. Für präparative und Demonstrationszwecke reicht jedoch die angegebene Gasgeschwindigkeit vollkommen aus.

Das so gewonnene Rohprodukt ist schon an und für sich recht rein und braucht nur einmal fraktioniert werden, wobei die Ausbeute sich nur wenig verringert.

Gegenüber dem Danneelschen Verfahren erblicken wir den Vorteil unserer Anordnung in der Benutzung einer einfacheren Apparatur, in der Verwendung von wenig aktiver Kohle und der Unabhängigkeit von Eis. Sie eignet sich nicht nur zur Darstellung laboratoriumsmäßiger Mengen von Sulfurylchlorid, sondern auch zur Demonstration eines katalytischen Verfahrens in Schule und Vorlesung. [A. 169.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Nachweis und quantitative Bestimmung geringer Wassermengen in Äthylalkohol.

Von Dr. F. SCHÜTZ und Dr.-Ing. W. KLAUDITZ,

Laboratorium Wesseling der Königsberger Zellstoff-Fabriken und Chemische Werke Koholyt Aktiengesellschaft.

(Eingeg. 28. 11. 1930.)

In den letzten Jahren ist in einer Reihe von Staaten die Verwendung von Alkohol als Motorbetriebsstoff, und zwar in Mischung mit Benzin oder Benzol, durchgesetzt worden, um der Einfuhr fremder Erzeugnisse entgegenzuwirken. Da der Alkohol nur in fast wasserfreiem Zustande mit den genannten Stoffen mischbar ist, hat die Herstellung von absolutem Alkohol in großtechnischem Maßstabe einen recht bedeutenden Umfang erreicht. Im Zusammenhang damit ergab sich die Notwendigkeit, mit Hilfe einer einfachen und leicht ausführbaren Untersuchungsmethode in den technisch in Frage kommenden Konzentrationen auch geringe Wassergehalte zu bestimmen.

Der bisher am meisten gebräuchliche Weg, nämlich die indirekte Bestimmung des Wassergehalts durch das spezifische Gewicht, versagt im vorliegenden Falle gänzlich, da es sich nicht um chemisch reinen Alkohol, sondern um ein technisches Erzeugnis handelt. Hier beeinflusst selbst ein verhältnismäßig kleiner Gehalt an fremden Beimengungen die Dichte in bedeutend höherem Maße, als es durch Spuren von Wasser der Fall ist. In letzter Zeit wurde als Ersatz mehrfach die ebenfalls physikalische und indirekte Methode von Crismer¹⁾ vorgeschlagen, der den Wassergehalt aus der kritischen Lösungstemperatur der Alkohol-Petroleum-Gemische bestimmt. Auch diese Methode hat Nachteile, da einerseits der Verlauf der Entmischungstemperaturkurve für jede Petroleumsorte von neuem festgelegt werden muß und andererseits die im technischen Alkohol vorkommenden Verunreinigungen (Methanol) die Bestimmung beeinflussen.

Die Suche nach einem brauchbaren Weg führte uns zu einer Prüfung aller derjenigen Methoden, die auch zur Entfernung des Wassers bei der Herstellung von wasserfreiem Alkohol dienen, sei es durch Abtrennung auf

physikalischem Wege, sei es durch chemische Bindung oder Spaltung des Wassers.

Von den physikalischen Methoden zur Wasserabtrennung kommt hier nur das Verfahren der Wasserabscheidung durch Destillation mit wasserfreiem und reinem Benzol nach Young²⁾ in Frage. Schon das Auftreten einer ternären Mischung vom Siedepunkt 64,85° läßt mit Sicherheit auf die Anwesenheit von Wasser im Alkohol schließen. Mit Hilfe dieser Methode gelang es, wie wir gefunden haben, durch wiederholte Abscheidung von Vorläufen bei Verarbeitung von mehreren kg Alkohol Wassermengen von weniger als 1/10% aus hochprozentigem Alkohol in Substanz zu isolieren und schließlich zur Wägung zu bringen. Das allerdings recht umständliche und zeitraubende Verfahren hat vor den übrigen Nachweis- und Bestimmungsmethoden den nicht zu unterschätzenden Vorteil, daß die Anwesenheit des Wassers durch das Auftreten des Minimumsiedepunktes bewiesen und der nachzuweisende Stoff, also das Wasser, schließlich in Substanz isoliert werden kann. Für Bestimmungen im technischen Betriebe ist das Verfahren selbstverständlich zu umständlich.

Von den rein chemischen Methoden zur Wasserabtrennung in Äthylalkohol kommen solche Reaktionen in Frage, die das Wasser entweder binden oder zersetzen. Für analytische Zwecke scheidet die in der Technik und im Laboratorium am meisten benutzte Methode, die Entwässerung mit gebranntem Kalk, vollständig aus, da sich einerseits das durch den Kalk gebundene Wasser schlecht bestimmen läßt und andererseits die Entwässerung nach den Versuchen von Mendelejew³⁾ und Crismer¹⁾ infolge Umkehrbarkeit der Reaktion nur bis zu einem Gleichgewichtszustande erfolgt und daher nicht vollständig ist. Durch eigene Versuche haben wir diese Befunde bestätigen können.

¹⁾ Bull. Soc. chim. Belg. 18, 18–54 [1904] (Chem. Ztrbl. 1904, I, 1479).

²⁾ Journ. chem. Soc. London 81, 707 [1902].

³⁾ Pogg. Ann. 138, 103, 230.