

etwas unsicher ist, so folgt 845,6, d. h. ein um 2,1 bis 2,2 kcal<sub>15</sub> größerer Energieinhalt für ein Mol n-Pentandampf gegenüber Isopentandampf.

Ob der von uns erhaltene Wert von der ständigen Internationalen Kommission als sekundärer Eichwert angenommen wird, läßt sich noch nicht sagen. Die Bestimmung ist so einfach, daß wir vorschlagen, daß die Messung in einem anderen auf Präzisionsmessungen eingerichteten Laboratorium mit einer Bombe von ganz genau bekanntem Wasserwert und mit einem mit Wasserstoff geeichten Strömungscalorimeter wiederholt wird.

## Ein weiterer verbrennungschemischer Vorlesungsversuch.

Von Prof. Dr. H. ULICH.

(Eingeg. 17. Juli 1936.)

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen.

Die Mitteilung von *Clusius* und *Gutschmidt*<sup>1)</sup> über „einige verbrennungschemische Vorlesungsversuche“ veranlaßt mich, auf einen weiteren in die moderne Reaktionskinetik einführenden Vorlesungsversuch hinzuweisen, der den Vorzug hat, zur Vorführung nur wenige Minuten zu beanspruchen und auf die Zuschauer sehr lebhaft zu wirken. Bei der Ausarbeitung des Versuchs konnte ich mich auf wertvolle Ratschläge von Herrn *C. N. Hinshelwood*, Oxford, stützen, dem ich dafür zu herzlichem Dank verpflichtet bin.

**Ausführung des Versuchs** (s. Abb. 1). Das etwa 300 cm<sup>3</sup> fassende Reaktionsgefäß, das aus schwer schmelzbarem Glas oder Quarz besteht, ragt aus dem Ofen etwas

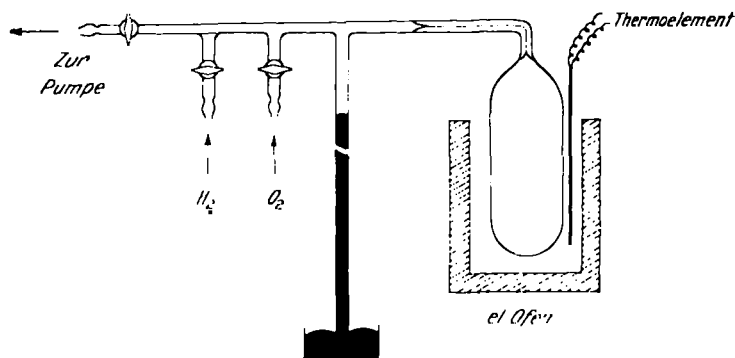


Abb. 1.

heraus und ist oben bis auf einen Sechschlitz mit Asbest abgedeckt. Man bringt es auf eine konstante Temperatur von 550–570°, evakuiert und füllt mit Wasserstoff bis 300 mm Druck. Sodann läßt man Sauerstoff zu bis etwa 150 mm Partialdruck. Bei dem Gesamtdruck von 450 mm tritt keine Explosion ein, wohl aber eine langsame Reaktion, wie man am allmählichen Ansteigen des Quecksilbers im Manometerrohr sehen kann. Man pumpt nun langsam ab, so daß der Quecksilbermaniskus etwa 1 cm in der Sekunde steigt. Ist der Druck auf 150–100 mm gesunken, so zündet das Gasgemisch von selbst. Die Erscheinung ist bei dem niedrigen Druck natürlich längst nicht von so starker Wirkung, wie man es sonst von einer Knallgasexplosion gewohnt ist, aber es ist doch in dem herausragenden Stück der Birne eine Leuchterscheinung wahrnehmbar, die im schwach verdunkelten Hörsaal genügend eindrucksvoll ist, ferner hört man ein Knacken und sieht das ruckartige Emporschnellen des Quecksilbers im Manometerrohr, das die Druckerniedrigung entsprechend der Reaktionsgleichung  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  anzeigt. Man kann den Versuch mit gleichbleibendem Ergebnis mehrmals wiederholen. Doch muß man dafür sorgen, daß das Gasgemisch nicht zuviel H<sub>2</sub>O enthält. Man spüle daher stets mit H<sub>2</sub> vor und be-

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 49, 446 [1936].

## Zusammenfassung.

Isopentan-Dampf wird als sekundäre Eichsubstanz für Strömungscalorimeter vorgeschlagen. Die Verbrennungswärme wird für 20,5° Endtemperatur bei konstantem Volumen zu  $11690 \pm 5$  cal/g bestimmt; die Verbrennungswärme bei konstantem Druck ist  $11722 \pm 5$  cal/g Dampf. Die thermodynamische molare Verbrennungswärme bei 20,5°, 1 at Enddruck für alle Gase und Reduktion des Gewichts aufs Vakuum ist mit 843,4 kcal pro Mol um gut 2 kcal niedriger als für n-Pentandampf unter gleichen Bedingungen. A. 87.

ginne sogleich nach Herstellung des Gasgemisches mit dem Abpumpen.

**Erläuterung des Versuchs**<sup>2)</sup>. Nach der alten Theorie der „Wärmeexplosion“ zündet ein Gasgemisch dann, wenn durch die langsam einsetzende Reaktion mehr Wärme entwickelt wird, als gleichzeitig nach außen abfließen kann. Bei gegebener Temperatur wird also, da mit steigendem Druck die Zahl der Zusammenstöße und damit

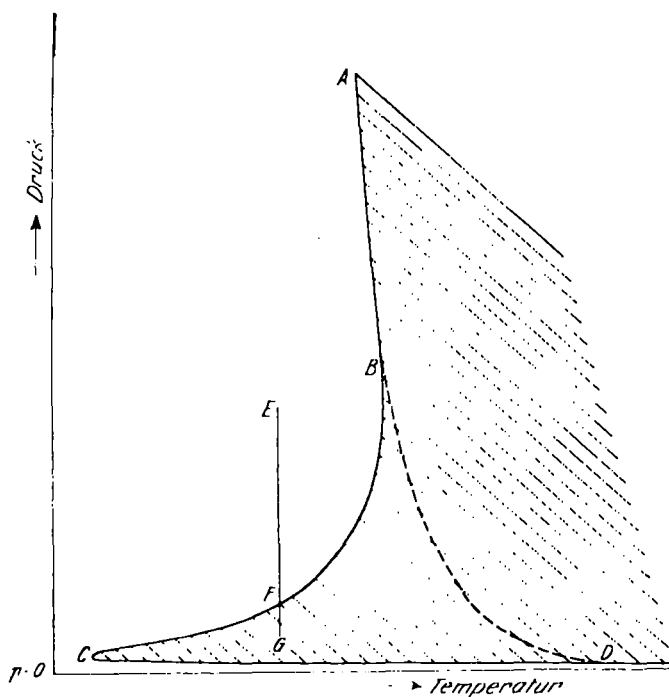


Abb. 2.

Schraffierte Fläche: Zustandsgebiet, in dem Explosion erfolgt.

der einzelnen Reaktionsakte je Zeit- und Mengeneinheit zunimmt, ein Mindestdruck bestehen, bei dessen Überschreiten Explosion eintritt. Die wirkliche Abhängigkeit des Explosionsdrucks von der Temperatur ist aber in den meisten Fällen ganz anders, nämlich so wie in Abb. 2 schematisch wiedergegeben ist. Der Kurvenzug A—B—D (gestrichelte Kurve) wäre mit der Theorie der Wärmeexplosion vereinbar, dagegen ist der Vorsprung B—C—D

<sup>2)</sup> Zusammenfassende Darstellungen zur Theorie gaben: *Semenoff*, Chemical Kinetics and Chain Reactions, Oxford 1935; *Hinshelwood*, Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems, 3. Aufl., Oxford 1933; *Jost*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 183, 232 [1935]. Vgl. auch die Vorträge der 41. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft 1936 (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 439 ff. [1936] und diese Ztschr. 49, 370 [1936]), namentlich Vortrag *Hinshelwood*.

(ausgezogene Kurve) und damit die Erscheinung unseres Versuchs (Entspannung längs der Linie F—F—G und Zündung bei F) für diese Theorie unerklärlich<sup>3)</sup>. Hier führt aber die neue Theorie, die die Explosion auf Kettenverzweigung zurückführt (Semenoff, Hinshelwood), zu einer befriedigenden Deutung. In unserem Falle dürfte der Mechanismus der Reaktion in großen Zügen der folgende sein:

Startreaktionen: (1)  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$

(2)  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$

Reaktionskette: (3)  $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$

(4)  $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$

(5)  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$

(6)  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$   
oder  $\text{H} + \text{H} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$

Kettenabbruch: (7) Vereinigung der Kettenträger H, O und OH im Dreierstoß oder an der Wand.

Die Reaktionen (3) und (4) sind energetisch begünstigt. Die durch sie erzeugten H-Atome vermögen aber nur im Dreierstoß nach (6) oder nach der eine beträchtliche Aktivierungsenergie erfordernden Reaktion (5) weiter zu reagieren. Reaktion (5), gefolgt von (3), gibt Kettenverzweigung [aus einem nach (5) reagierenden H werden ein H und zwei OH, die neue Ketten eröffnen]<sup>4)</sup>. Sie kann also zu einem enormen Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. zur Explosion führen, wenn nicht die Kettenvernichtung nach (7) schneller erfolgt. Da die Zahl der Dreierstöße, die (bei Ausschaltung der Wandwirkung) die entstandenen Kettenträger wieder beseitigen, mit sinkendem Druck rasch abnimmt, kann also durch Druckerniedrigung die Explosion ausgelöst werden. So vermag die Theorie der „Kettenexplosion“ das Bestehen einer „oberen Explosionsgrenze“ B—C leicht zu erklären. [A. 86.]

<sup>4)</sup> Das gleiche Gesamtergebnis erhält man auch, wenn man die Moleküle  $\text{HO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Zwischenstufen annimmt:

(5')  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$

(3')  $\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$

$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$

<sup>3)</sup> Für stöchiometrische  $\text{H}_2$ — $\text{O}_2$ -Gemische liegt Punkt B der Abb. 2 bei  $p = 1000$  mm und  $t = 585^\circ$ , Punkt C bei 10 mm und  $445^\circ$ ; für stöchiometrische  $\text{CO}$ — $\text{O}_2$ -Gemische liegt Punkt C bei 6 mm und  $600^\circ$ .

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Über die Bestimmung der freien Säure im Superphosphat und eine neue Extraktionsmethode.

Von Dr. HANS LEHRECKE, Landskrona.

(Eingeg. 16. April 1936.)

Direktor der Aktiebolaget Kemiska Patenten.

Die Bestimmung der sogenannten „freien Säure“ im Superphosphat ist für seine Fabrikation von besonderer Bedeutung, denn sie bietet dem Fabrikanten eine einfache und verhältnismäßig schnell anwendbare Kontrolle über die Güte seines Produktes und die richtige Einstellung seines Aufschlußbetriebes. Eine zuverlässige Bestimmungsmethode ist daher ein unerlässliches Hilfsmittel für den Betriebsleiter.

Man versteht unter der „freien Säure“ die Acidität des Superphosphates gegenüber der des primären Calciumphosphates, ausgedrückt als freie Phosphorsäure in Prozent  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Diese Ausdrucksweise ist insofern berechtigt, als es sich kaum um andere Säuren als Phosphorsäure handeln kann. Man findet in einer frischen Superphosphataufschlußmasse schon nach einer Stunde keine oder nur Spuren von freier Schwefelsäure<sup>1)</sup>. Freie Flußsäure ist in der flüssigen Phase des Superphosphates kaum vorhanden<sup>2)</sup>. Das liegt darin begründet, daß Calciumfluorid bei normalen Temperaturen gegen Phosphorsäure der im Superphosphat vorliegenden Konzentrationen beständig ist. Auch Kieselfluorwasserstoffsäure liegt im Superphosphat nur in sehr geringer Menge vor<sup>3)</sup>.

Die konventionelle Methode zur Bestimmung der freien Säure im Superphosphat, welche der Verein deutscher Düngstofffabrikanten empfiehlt<sup>4)</sup>, besteht bekanntlich in der Titration eines wäßrigen Auszuges von 1 g Superphosphat in 50  $\text{cm}^3$  Wasser, verdünnt mit Wasser auf etwa 300  $\text{cm}^3$ , mit  $\frac{1}{2}$  Natronlauge und Methylorange als Indicator. Man

titriert bis zur Absättigung der ersten Valenz der Phosphorsäure.

Der  $p_{\text{H}}$ -Wert, bis zu welchem man titriert, ist — wegen des gestreckten Umschlaggebietes des Indicators — bei den einzelnen Laboratorien nicht ganz gleichmäßig. Der  $p_{\text{H}}$ -Wert einer  $\frac{m}{100}$  Lösung von Monocalciumphosphat beträgt etwa 4,4<sup>5)</sup>. In der Praxis titriert man aber meistens bis zu einem niedrigeren Wert, nämlich 3,8–3,9. Der Grund hierfür ist in erster Linie der, daß man bei diesem  $p_{\text{H}}$  noch keine Ausfällungen der Nebenbestandteile der Superphosphatlösung — wie Eisen und Aluminium — zu befürchten hat, die den Umschlagpunkt verwischen und das Titrationsergebnis mehr oder weniger verschieben. Ferner aber ist auch die gelb-oranger Färbung, die der Indicator bei diesem  $p_{\text{H}}$ -Wert zeigt, leichter nach der alkalischen Seite abzugrenzen als ein reines Gelb, das man bei höherem  $p_{\text{H}}$  erhält.

Diese Methode ist schnell und einfach durchführbar und hat sich daher aus der Praxis noch nicht verdrängen lassen, obgleich sie von sehr vielen Seiten als ungenau kritisiert worden ist<sup>6)</sup>. Um den wirklichen Wert der freien Phosphorsäure genauer zu bestimmen, ist eine ganze Reihe von anderen Methoden vorgeschlagen worden, die fast alle den Ersatz des Wassers als Phosphorsäure-Extraktionsmittel durch andere Flüssigkeiten empfehlen, welche ohne Einfluß auf die übrigen Phosphorsäureverbindungen des Superphosphates sein sollen, denn angeblich soll durch das Wasser freie Phosphorsäure abgespalten werden.

Die ältesten Vorschläge sind die Alkohol- und Ätherextraktionsmethoden nach R. Jones<sup>7)</sup>. Beide Methoden werden

<sup>1)</sup> S. A. Sanfourche u. A. Krapivine, Bull. Soc. chim. France **53**, 1576 [1933]; W. H. Roß u. K. C. Beeson, J. Ass. off. agric. Chemists **XVII**, 245 [1934]; W. L. Hill u. K. D. Jacob, ebenda **XVII**, 500 [1934].

<sup>2)</sup> W. H. Roß u. K. C. Beeson, l. c. S. 239 u. 245.

<sup>3)</sup> W. H. Roß u. K. C. Beeson, l. c.; A. Sanfourche, l. c. S. 1220; L. Schucht, diese Ztschr. **18**, 1021 [1905].

<sup>4)</sup> Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel, Braunschweig 1920, S. 14; A. Suchier: Die Analysenmethoden der Düngemittel, Verlag Chemie, Berlin 1931, S. 20–21; L. Schucht: Die Fabrikation des Superphosphates, 3. Aufl., Braunschweig 1909, S. 329.

<sup>5)</sup> W. H. Roß u. K. C. Beeson, l. c. S. 241–242.

<sup>6)</sup> L. Schucht, l. c.; Aita, Ann. Chim. analyt. Chim. appl. **10**, 45 [1918]; P. M. Shuey, Ind. Engng. Chem. **17**, 269 [1925]; A. Sanfourche u. B. Focet, l. c. S. 1232 ff.; W. H. Roß u. K. C. Beeson, l. c. S. 238 ff.; W. L. Hill u. K. S. Jacob, l. c. S. 487 ff.; W. H. Roß, A. R. Merz u. K. C. Beeson, J. Ass. off. agric. Chemists **XVIII**, 211 [1935]; W. L. Hill u. K. C. Beeson, ebenda **XVIII**, 244–260 [1935].

<sup>7)</sup> S. Loges, Landwirtsch. Versuchsstat. **43/44**, 385 [1894].