

etwas unsicher ist, so folgt 845,6, d. h. ein um 2,1 bis 2,2 kcal₁₅₀ 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.

Zusammenfassung.

Isopentan-Dampf wird als sekundäre Eichsubstanz für Strömungscalorimeter vorgeschlagen. Die Verbrennungswärme wird für 20,5° Endtemperatur bei konstantem Volumen zu 11690 ± 5 cal/g bestimmt; die Verbrennungswärme bei konstantem Druck ist 11722 ± 5 cal/g Dampf. Die thermodynamische molare Verbrennungswärme bei 20,5°, 1 atm 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.

Ein weiterer verbrennungskinetischer 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 Gutschmidt¹⁾ über „einige verbrennungskinetische 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 cm³ fassende Reaktionsgefäß, das aus schwer schmelzbarem Glas oder Quarz besteht, ragt aus dem Ofen etwas

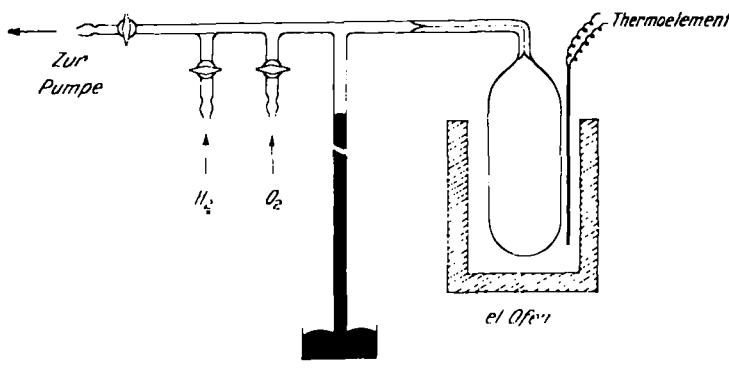


Abb. 1.

heraus und ist oben bis auf einen Sehschlitz 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 pumpst nun langsam ab, so daß der Quecksilbermanometerkonus 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_2O enthält. Man spülte daher stets mit H_2 vor und be-

ginne sogleich nach Herstellung des Gasgemisches mit dem Abpumpen.

Erläuterung des Versuchs²⁾. 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

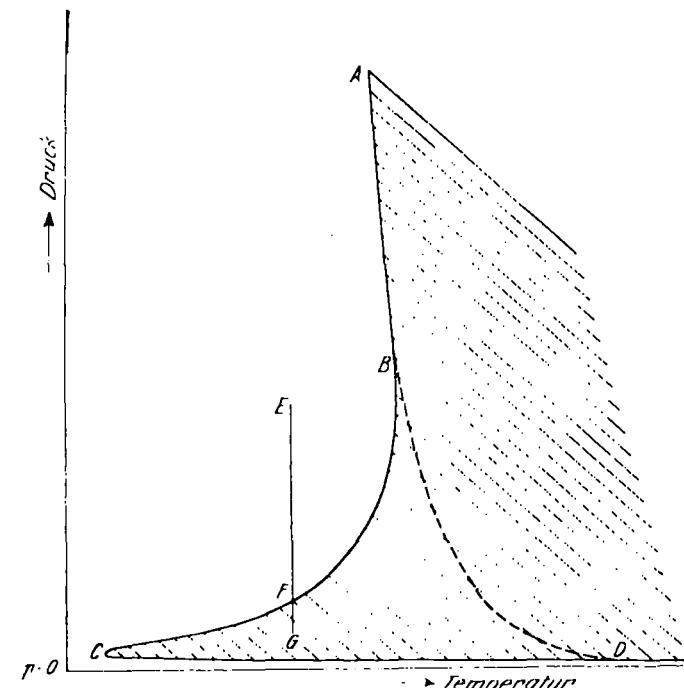


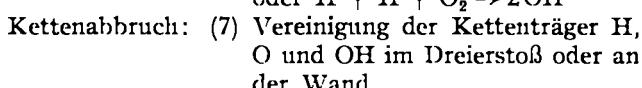
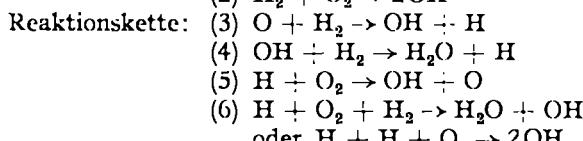
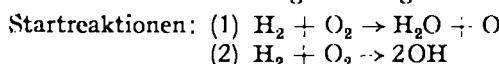
Abb. 2.
Schraffierte Fläche: Zustandgebiet, in dem Explosion erfolgt.

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

²⁾ Zusammenfassende Darstellungen zur Theorie geben: 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.

¹⁾ Diese Ztschr. 49, 446 [1936].

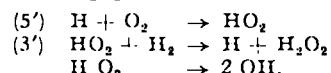
(ausgezogene Kurve) und damit die Erscheinung unseres Versuchs (Entspannung längs der Linie E—F—G und Zündung bei F) für diese Theorie unerklärlich³⁾. Hier führt aber die neue Theorie, die die Explosion auf Kettenverzweigung zurückführt (*Semenoff, Hinshelwood*), zu einer befriedigenden Deutung. In unserem Falle dürfte der Mechanismus der Reaktion in großen Zügen der folgende sein:



³⁾ Für stöchiometrische H_2-O_2 -Gemische liegt Punkt B der Abb. 2 bei $p = 1000$ mm und $t = 585^\circ$, Punkt C bei 10 mm und 445° ; für stöchiometrische $CO-O_2$ -Gemische liegt Punkt C bei 6 mm und 600° .

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 erfordern 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]⁴⁾. 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 Ketenträger 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.]

⁴⁾ Das gleiche Gesamtergebnis erhält man auch, wenn man die Moleküle HO_2 und H_2O_2 als Zwischenstufen annimmt:



Analytisch-technische Untersuchungen

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

Von Dr. HANS LOHRBECKE, Landskrona.

Direktor der Aktiebolaget Keniska Patenter.

(Eingeg. 16. April 1936.)

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 P_2O_5 . Diese Ausdrucksweise ist insofern berechtigt, als es sich kaum um andere Säuren als Phosphorsäure handeln kann. Man findet in einer frischen Superphosphateaufschlußmasse schon nach einer Stunde keine oder nur Spuren von freier Schwefelsäure¹⁾. Freie Flußsäure ist in der flüssigen Phase des Superphosphates kaum vorhanden²⁾. Das liegt darin begründet, daß Calciumfluorid bei normalen Temperaturen gegen Phosphorsäure der im Superphosphat vorliegenden Konzentrationen beständig ist. Auch Kieselfluorwasserstoff-säure liegt im Superphosphat nur in sehr geringer Menge vor³⁾.

Die konventionelle Methode zur Bestimmung der freien Säure im Superphosphat, welche der Verein deutscher Düngerfabrikanten empfiehlt⁴⁾, besteht bekanntlich in der Titration eines wäßrigen Auszuges von 1 g Superphosphat in 50 cm³ Wasser, verdünnt mit Wasser auf etwa 300 cm³, mit $\frac{1}{2}$ Natronlauge und Methylorange als Indicator. Man

titriert bis zur Absättigung der ersten Valenz der Phosphorsäure.

Der p_H -Wert, bis zu welchem man titriert, ist — wegen des gestreckten Umschlaggebietes des Indicators — bei den einzelnen Laboratorien nicht ganz gleichmäßig. Der p_H -Wert einer $\frac{m}{100}$ Lösung von Monocalciumphosphat beträgt etwa 4,45⁵⁾. 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_H noch keine Ausfällungen der Nebenbestandteile der Superphosphatlösung — wie Eisen und Aluminium — zu befürchten hat, die den Umschlagspunkt verwischen und das Titrationsergebnis mehr oder weniger verschieben. Ferner aber ist auch die gelb-orange Färbung, die der Indicator bei diesem p_H -Wert zeigt, leichter nach der alkalischen Seite abzugrenzen als ein reines Gelb, das man bei höherem p_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 ist⁶⁾. 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. Jones⁷⁾. Beide Methoden werden

¹⁾ S. A. Sanjourche 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, 501 [1934].

²⁾ W. H. Roß u. K. C. Beeson, I. c. S. 239 u. 245.

³⁾ W. H. Roß u. K. C. Beeson, I. c.; A. Sanjourche, I. c. S. 1220; L. Schucht, diese Ztschr. 18, 1021 [1905].

⁴⁾ 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.

⁵⁾ W. H. Roß u. K. C. Beeson, I. c. S. 241–242.

⁶⁾ L. Schucht, I. c.; Aita, Ann. Chim. analyt. Chim. appl. 10, 45 [1918]; P. M. Shuey, Ind. Engng. Chem. 17, 269 [1925]; A. Sanjourche u. B. Fouet, I. c. S. 1232 ff.; W. H. Roß u. K. C. Beeson, I. c. S. 238 ff.; W. L. Hill u. K. S. Jacob, I. 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].

⁷⁾ S. Loges, Landwirtsch. Versuchsstat. 43/44, 385 [1894].