

**195. Lothar Wöhler und M. Grünzweig:  
Zur Tensionsbestimmung von Chlor und Schwefeltrioxyd  
bei Chloriden und Sulfaten.**

{Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Darmstadt.}

(Eingegangen am 14. April 1913.)

Die von L. und P. Wöhler und Plüddemann<sup>1)</sup> beschriebene Methode zur statischen Tensionsbestimmung bei der Dissoziation von Sulfaten läßt sich naturgemäß auch benutzen zur Messung von Chlอร์ดrukken und von anderen aggressiven Gasen und wurde durch folgende Anordnung<sup>2)</sup> noch vereinfacht. Aus der Einschaltung eines unangreifbaren flüssigen Indicatorfadens zwischen Reaktionsapparat und Manometer, beispielsweise von konzentrierter Phosphorsäure oder Paraffinöl, der in horizontaler Capillare von 2 mm Dm. leicht beweglich auf Überdrucke von  $\frac{1}{4}$  mm Hg nach beiden Seiten reagiert ergeben sich viele Vorteile.

Der relativ große Luftpuffer wird überflüssig, da das entwickelte Gas überhaupt nicht zur Manometerflüssigkeit gelangt, sein Gasdruck sich vielmehr als der leicht und scharf einstellbare Luftdruck ergibt, welcher ihm gerade das Gleichgewicht hält, so daß der Flüssigkeitsfaden zwischen Manometer und Reaktionsrohr bei Gleichgewicht unbeweglich bleibt. Ferner wird dadurch bei der Tensionsmessung Substanz nicht mehr verbraucht, so daß beliebig viel Messungen mit ein und derselben Probe auszuführen sind, da das Chlor den Reaktionsraum nicht verläßt. Die Menge anzuwendender Substanz braucht daher nicht größer zu sein als nötig ist, den fast beliebig klein zu wählenden Reaktionsraum mit Gas zu füllen. Durch Ausfüllung des Raumes mit einer hohlen geschlossenen Quarzleere verminderten wir ihn so weit, daß selbst Zentigramme Substanz zu beliebig vielen auf Zehntel mm genauen Messungen ohne jeden Verbrauch genügen.

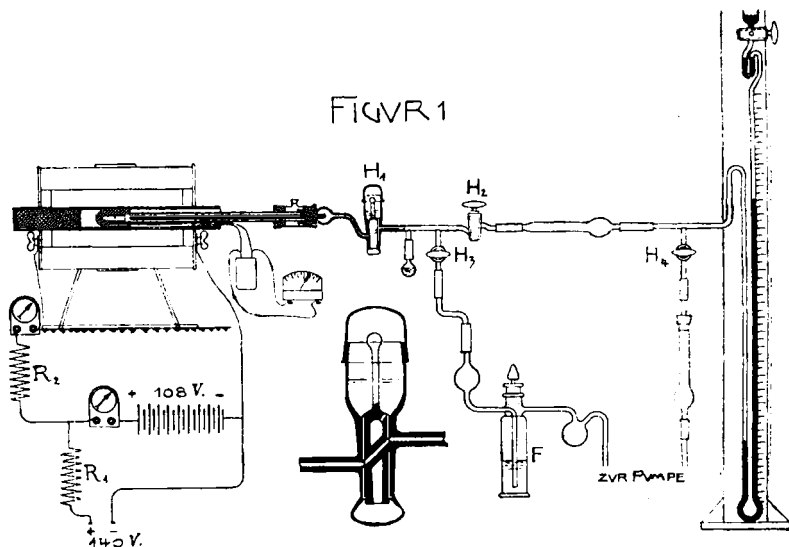
Die Apparatur-Anordnung für Bestimmung der Chlortensionen von Iridiumchloriden zeigt die Figur mit horizontalem Heizrohr. Der Schliff von Glas auf Porzellan war durch Hg gedichtet. Hahn  $H_1$  mit aufgeschliffener Kappe trennt Reaktions- und Meßraum und vermeidet durch die Sperrflüssigkeit jede Gasundichtheit. Eine vertikale Rille im Koken<sup>3)</sup> bis

<sup>1)</sup> B. 41, 703 [1908].

<sup>2)</sup> Einzelheiten s. in Grünzweigs Dissertation, Darmstadt 1913, und in S. Streichers Dissertation S. 30, Darmstadt 1913.

<sup>3)</sup> Rollhausen, Dissertation, Darmstadt 1912; der Hahn ist zu beziehen von Ehrhardt & Metzger, Darmstadt.

zum Ansatz, der zum Meßraum führt, erlaubt, den Indicatorfaden in die horizontale Capillare zu saugen. Hahn  $H_3$  diente zur Entnahme von Chlorgas in bestimmter Menge aus dem Reaktionsraum, indem es durch eine Lösung von Jodkalium-Stärke und Natriumthiosulfat in bekanntem Betrage (in Flasche  $F$ ) bis zur Bläuung hindurchgesaugt wurde. Zwischen  $H_1$  und  $H_3$  war dazu zwecks Aufnahme des Flüssigkeitstropfens ein kleines K ölbehen eingeschaltet.  $H_2$  sperrte in diesem Falle nach dem Manometer zu ab.  $H_4$  führt zur Pumpe, wenn  $H_3$  geschlossen ist.



Bei Entstehung teilweise kondensierbarer Gase, wie bei Dissoziation der Sulfate, wird im Vertikalofen das Reaktionsrohr erhitzt und darüber außerhalb des Ofens ein Kühler für Wasserdurchfluß geschoben zur teilweisen Kondensation der Dämpfe. So vermeidet man fortgesetzte Gleichgewichtsverschiebung, die bei steter Entfernung des Kondensationsproduktes aus dem Reaktionsgemisch eintritt. Dadurch genügt auch zur Druckbestimmung von  $\text{SO}_3$  ebenfalls nur 0.1 g Substanz für beliebig viele Messungen.

Es wurde nach dieser Methode die Tension der Edelerdsulfate bestimmt und gezeigt, daß auch unter diesen erschwerenden Verhältnissen sich der konstante Gesamtdruckzustand als Gleichgewicht einstellt, wie er direkt über der Substanz herrscht, aber mit völlig wechselnden Partialdrücken der Komponenten an verschiedenen Stellen des Reaktionsraumes.

Die Temperaturkonstanz der Platin-Röhrenöfen ist, unabhängig von ihrer Größe, bei den hohen Temperaturen von fast  $1000^\circ$  recht gering, wie man schon mit bloßem Auge an den Helligkeitsunterschieden des Heizrohrs erkennt, oft nur auf weniger als auf 2 cm Länge durchaus

konstant. Die ganze dissoziierende Substanz auf völlig gleicher Temperatur zu halten — innerhalb des Meßbaren, d. h. auf  $\pm 1^\circ$  —, ist trotzdem bei dieser Methode in Anbetracht der minimalen Substanzmengen leicht, besonders bei Umhüllung des Reaktionsrohrs am geschlossenen Ende mit einer Platinhülle zur Konstanzverlängerung. Schwieriger ist es, die im Reaktionsrohr herrschende Temperatur der dissoziierenden Substanz in Übereinstimmung zu bringen mit der in gleicher Höhe an der Außenseite gemessenen Temperatur. Dies gelingt aber, selbst bei vertikalem Ofen und einseitig geschlossenem Reaktionsrohr, in welchem die Konvektionsströme viel stärker die Temperatur beeinflussen als im Horizontalofen und bei durchgehenden offenen Röhren, dadurch daß man durch eine geschlossene Quarzröhre den leeren Reaktionsraum vermindert, und ferner dadurch, daß man den Ofen einseitig verstopft. Auch schützt man die Lötstelle des Thermoelements, das außen am Reaktionsrohr innerhalb der Platinhülle festgebunden ist, durch Asbestpackungen in der Platinhülle vor Luftströmungen. Anderenfalls beträgt auch trotz nur kleinen Durchmessers des Heizrohrs (12 mm) und gut anliegendem Reaktionsrohr die Differenz zwischen Innen- und Außentemperatur oft mehr als  $10^\circ$ , und die Temperatur kann innen sogar höher sein als außen<sup>1)</sup>.

Die wichtigste Forderung, die Stromquelle konstant genug zu halten, um während vieler Versuchsstunden die hohe Temperatur nicht um mehr als  $2^\circ$  schwanken zu lassen, ließ sich bei nicht zu großen Spannungsschwankungen des Zentralnetzes von 140 Volt leicht verwirklichen durch das einfache Mittel der Parallelschaltung einer kleinen Akkumulatorenbatterie von 108 Volt mit dem Reaktionsofen, wobei etwa 10—20% des Strombedarfes der Batterie, der Rest der Zentrale entnommen wurde. Der Strom der Zentrale wird durch einen Widerstand  $R_1$  auf etwas unterhalb der Akkumulatorenspannung abgedrosselt, welche allein nun die Ofenspannung konstant bestimmt. Die Batterie gibt dank der Spannungsdifferenz gegen die gedrosselte Zentralspannung ihren Strom ab, der durch einen zweiten Widerstand  $R_2$  regulierbar ist. Die Figur zeigt dieses Schaltschema, dessen ausgezeichneter Konstanzeffekt in chemischen Kreisen offenbar noch nicht genügend bekannt und ungleich besser ist als beispielsweise die Wegpufferung der Spannungsschwankungen vermittels der unbequemen Anordnung völlig belasteter Eisenwiderstände und anderer komplizierter Apparaturen.

Als Versuchsbeispiel wurde die früher beschriebene (l. c.) Tensionsbestimmung des wasserfreien Ferrisulfats wiederholt, deren

<sup>1)</sup> Näheres in Streichers Dissertation.

Werte inzwischen von Bodenstein und Suzuki<sup>1)</sup> und von Friedrich<sup>2)</sup> annähernd bestätigt gefunden wurden. Bei den früheren Versuchen war die Temperatur im inneren vertikalen Reaktionsrohr gleich der außen gemessenen gesetzt worden, was ohne besonderen Schutz, wie erwähnt, eine Differenz von 6—10° bedingt, so daß unsere jetzigen Werte für die Gesamttension diesem kleinen Betrage entsprechend niedriger sind und in der Tat nun völlig mit den Bodensteinschen übereinstimmen bis auf diejenigen bei niedriger Temperatur.

t°	636	675	680	700	721	
B. & S.	98.2	221.3	251.8	—	—	mm Hg
Wir	71	220.8	252	445	750	» »

Vor zu hohen Druckwerten zu Beginn der Bestimmungen, durch Reste saurer Sulfate bedingt, schützt man sich durch vorheriges Erhitzen der Substanz auf 550°.

Auch beim Cerosulfat haben wir innerhalb des genannten kleinen Temperaturfehlers die früheren Tensionen, wenigstens bei den hohen Temperaturen<sup>3)</sup>, bestätigen können durch folgende u. a. neu bestimmten Werte:

Temperatur	700	780	860	900	920°	
Gesamtdruck	10	50	258	510	746	mm Hg.

Berichtigt sei hierbei aber die frühere Berechnung der SO<sub>3</sub>-Partialdrucke, die durch den Valenzwechsel:  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{CeO}_2 + 2\text{SO}_3 + \text{SO}_2$  kompliziert ist, und durch einen Rechenfehler entstellte wurde. Sie haben entsprechend der neu bestimmten Druckkurve folgende Werte, zu denen eine graphische Methode<sup>4)</sup> führte:

Temperatur	800	820	840	860	880	900°
P <sub>SO<sub>3</sub></sub>	6	10	16	23	33	47 mm Hg.

<sup>1)</sup> Z. El. Ch. 16, 915 [1910].

<sup>2)</sup> Metallurgie 7, 323 [1910].

<sup>3)</sup> Die vollständig neu bestimmte Ferrisulfat-Kurve mit 43 Punkten aus 9 Versuchen s. in Grünzweigs Dissertation, ebenso die neu bestimmte Kurve des Cerosulfats.

<sup>4)</sup> Ist  $\alpha$  der im Gasgleichgewicht über  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  gebildete Anteil SO<sub>3</sub>, gemäß dem obigen Gleichgewicht:  $3\text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3 + \text{SO}_2$ , so ergibt sich durch einfache Überlegung (s. Grünzweigs Dissertation):  $p_{\text{SO}_3} = P_{\text{ges.}} \frac{2\alpha}{8-\alpha}$ .

Berechnet man für einige in Betracht kommende Werte für  $\alpha$  den Ausdruck

$$\frac{[2(3-\alpha)]^2 \cdot (2-\alpha)}{(2\alpha)^2 \cdot (8-\alpha)} = \frac{760 \text{ Kp}}{P_{\text{ges.}}} = \alpha,$$

so läßt sich für einen bestimmten Gesamtdruck (Kp ist ebenfalls bekannt) zunächst  $\alpha$ , durch graphische Interpolation aber zwischen verschiedenen Werten