

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 Plüddemann¹⁾ beschriebene Methode zur statischen Tensionsbestimmung bei der Dissoziation von Sulfaten läßt sich naturgemäß auch benutzen zur Messung von Chlорdrucken und von anderen aggressiven Gasen und wurde durch folgende Anordnung²⁾ 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 Auffüllung 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 genügten.

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 Küken³⁾ bis

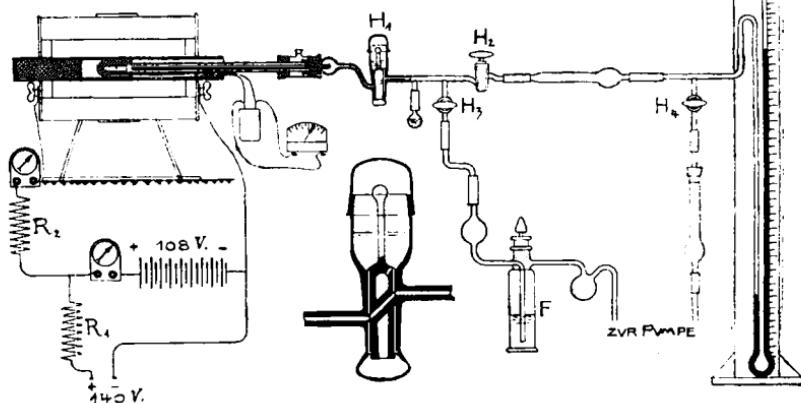
¹⁾ B. 41, 703 [1908].

²⁾ Einzelheiten s. in Grünzweigs Dissertation, Darmstadt 1913, und in S. Streichers Dissertation S. 30, Darmstadt 1913.

³⁾ 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 Bläbung hindurchgesaugt wurde. Zwischen H_1 und H_3 war dazu zwecks Aufnahme des Flüssigkeitstropfens ein kleines Kölbchen eingeschaltet. H_2 sperrte in diesem Falle nach dem Manometer zu ab. H_4 führt zur Pumpe, wenn H_3 geschlossen ist.

FIGVR 1



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 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 Partialdrucken der Komponenten an verschiedenen Stellen des Reaktionsraumes.

Die Temperaturkonstanz der Platin-Röhrenöfen ist, unabhängig von ihrer Größe, bei den hohen Temperaturen von fast 1000° 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 Platinhülse zur Konstanzerlängerung. 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 Platinhülse festgebunden ist, durch Asbestpackungen in der Platinhülse vor Luftströmungen. Andernfalls beträgt auch trotz nur kleinen Durchmessers des Heizrohrs (12 mm) und gut anliegendem Reaktionsrohr die Differenz zwischen Innen- und Außentemperatur oft mehr als 10° , und die Temperatur kann innen sogar höher sein als außen¹⁾.

Die wichtigste Forderung, die Stromquelle konstant genug zu halten, um während vieler Versuchsstunden die hohe Temperatur nicht um mehr als 2° 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 (I. c.) Tensionbestimmung des wasserfreien Ferrisulfats wiederholt. deren

¹⁾ Näheres in Streichers Dissertation.

Werte inzwischen von Bodenstein und Suzuki¹⁾ und von Friedrich²⁾ 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 Gesamtension diesem kleinen Betrage entsprechend niedriger sind und in der Tat nun völlig mit den Bodensteinischen übereinstimmen bis auf diejenigen bei niederer 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 Temperaturen³⁾, 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 SO₃-Partialdrucke, die durch den Valenzwechsel: Ce₂(SO₄)₃ = 2 CeO₂ + 2 SO₃ + SO₂, kompliziert ist, und durch einen Rechenfehler entstellt wurde. Sie haben entsprechend der neu bestimmten Druckkurve folgende Werte, zu denen eine graphische Methode⁴⁾ führt:

Temperatur	800	820	840	860	880	900°	
p _{SO₃}	6	10	16	23	33	47	mm Hg.

¹⁾ Z. El. Ch. 16, 915 [1910].

²⁾ Metallurgie 7, 323 [1910].

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

⁴⁾ Ist α der im Gasgleichgewicht über Ce₂(SO₄)₃ gebildete Anteil SO₃, gemäß dem obigen Gleichgewicht: 3 SO₃ + O₂ ⇌ 2 SO₃ + SO₂, so ergibt sich durch einfache Überlegung (s. Grünzweigs Dissertation): p_{SO₃} = P_{ges.} $\frac{2\alpha}{8-\alpha}$.

Berechnet man für einige in Betracht kommende Werte für α den Ausdruck

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

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