

ÜBER DAMPFDRUCKMESSUNGEN WÄSSRIGER BLAUSÄURE BEI 18°C.

Von Manjiro SHIRADO.

Eingegangen am 15. Februar 1927. Ausgegeben am 28. April 1927.

Einleitung. Der Dampfdruck der reinen wasserfreien Blausäure wurde bereits von verschiedenen Autoren bestimmt.⁽¹⁾ Die Dampfdrucke wässriger Blausäure haben Bussy und Buignet⁽²⁾ bei 13.25°C. von 44.2% bis 75.0% bestimmt, sonst haben wir keine Literaturangaben über Dampfdrucke wässriger Blausäure gefunden, was uns veranlasste, Messungen des Dampfdruckes wässriger Blausäure bei 18.0°C. durchzuführen.

Darstellung der Blausäure. Zur Darstellung wässriger und wasserfreier Blausäure gibt es verschiedene Methoden.⁽³⁾ Eine geeignete Apparatur hat bereits Gattermann⁽⁴⁾ angegeben, an der wir einige zweckmässige Änderungen ausgeführt haben.

Die Methode der Darstellung wässriger und wasserfreier, reiner Blausäure aus möglichst reinen Stoffen haben wir untersucht. Anfangs haben wir nach Clark aus Cyankalium und Weinsäure die wässrige Blausäure dargestellt, aber die Reaktion war zu langsam, denn erst nach 5 stündigem Destillieren erhielten wir eine Ausbeute von 80%; die Konzentration der Blausäure in den Destillaten betrug nur ungefähr 14%. Dann haben wir die Ferrocyanalkalium und Phosphorsäure-Methode versucht. Nach unserem Verfahren, das nur 2 Stunden in Anspruch nahm, ergab sich eine Ausbeute von ungefähr 85%, die Blausäure-Konzentration war 55–60%. Zu 150–180 c.c. dieser wässrigen Blausäure wurde zur Konservierung ein Tropfen 83%iger Phosphorsäure zugefügt. Die Flasche wurde in Wasser gestellt und vor dem Tageslicht geschützt.

Zu den Dampfdruckmessungen der wässrigen Blausäure (bis zu 50%)

-
- (1) Bussy und Buignet, *Ann. chim.*, [4] 3 (1864), 245; Gautier, *Ann. chim.*, [4] 17 (1869), 103; Isambert, *Compt. rend.*, 94 (1882), 958; *Ann. chim. phys.*, [5] 28 (1883), 332; R. Hara und H. Sinozaki, *Journ. Ind. Chem. Japan*, 26 (1923), 884; Diese Zeitschrift, 1 (1926), 59; G. Bredig und L. Teichmann, *Z. Elektrochem.*, 31 (1925), 450; J. H. Perry und Frank Porter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48 (1926), 299.
- (2) Bussy und Buignet, loc. cit.
- (3) Gattermann, *Ann.*, 357 (1907), 318; Wade & Panting, *J. Chem. Soc.*, 73 (1898), 255; E. Schmidt, *Ber.*, 55 (1922), 97; R. Hara & Sinozaki, *Journ. Chem. Ind. Japan*, 26 (1923), 884 oder *The Technology Reports of the Tohoku Imperial University*, Vol. 4, No. 3 (1924), 38; G. Bredig und L. Teichmann, *Z. Elektrochem.*, 31 (1925), 449.
- (4) Gattermann, loc. cit.

wurde die Vorratslösung entsprechend verdünnt. Für die Messungen der höherprozentigen Blausäure haben wir die wasserfreie Blausäure aus der 55%igen Blausäure durch Umdestillieren dargestellt. Zu dieser wasserfreien Blausäure wurde ein Tropfen 83%iger Phosphorsäure (1 Tropfen auf ca. 150–180 c.c.) hinzugefügt, und die Flasche wieder in Wasser aufbewahrt. Beim Gebrauch wurde diese Vorratslösung zweckmässig verdünnt.

Das Umdestillieren geschah folgendermassen: Aus einem 200 c.c. Destillationsrundkolben von Jenaer-Glas wurde destilliert, das Glas durch zwei Waschflaschen geleitet, deren erste mit feinkörnigem, reinem CaCl_2 und deren zweite mit feinkörnigem, reinem CaCO_3 gefüllt waren. Diese zwei Flaschen waren auf 40–45°C. in einem Wasserbad erwärmt; im ersten Gefäss sollte der Wasserdampf absorbiert, im zweiten die Spuren Salzsäure oder Phosphorsäurenebel niedergeschlagen werden. Das Gas wurde weiter durch einen Schlangenkühler geleitet, dabei verflüssigt und im Vorratsgefäss aufgefangen. Der Destillationskolben wurde in einem Wasserbad erwärmt; alle Gefässe wurden durch Glasschliffe miteinander verbunden.

Das spez. Gewicht der nach vorbeschriebener Methode dargestellten Blausäure fanden wir zu 0.6919 bei 18.0°C., die Analyse ergab 100.06% HCN.

Apparatur und Arbeitsweise. Sehr vorteilhaft ist es, den Dampfdruck, namentlich wenn er sehr klein ist, nicht direkt zu messen, sondern ihn zu berechnen aus dem Gewicht des Dampfes, der mit einer grossen, durch die Flüssigkeit geleiteten Menge eines indifferenten Gases von bekanntem Volumen mitgeführt wird. Es ist natürlich dafür zu sorgen, dass das durchgeleitete Gas auch wirklich mit dem Dampf gesättigt ist. Die Menge des Dampfes kann entweder direkt bestimmt werden aus der Gewichtszunahme des Absorptionsgefässes oder auf analytischem Wege durch quantitative Bestimmung in Form hierzu geeigneter (Titrimetrisch usw.) Reaktionen. Diese Methode, welche man das dynamische Verfahren nennt, hat verschiedene Vorteile. Nach diesem Prinzip haben wir die Dampfdruckmessungen wässriger Blausäure ausgeführt.

Die Lösung der wässrigen Blausäure von bekannter Konzentration wurde in Sättigungsgefässe, welche aus 2 Winkler-Spiralen einem Spiralabsorptionsrohr und zuletzt einer Sicherheitsflasche bestanden, gebracht. Ein Knallgasstrom passierte der Reihe noch drei Sättigungsgefässe und eine Sicherheitsflasche die mit der Lösung gefüllt waren. Der gelöste Stoff wird hauptsächlich den ersten Gefässen entnommen werden, und die Lösung in der Sicherheitsflasche wird ihre Konzentration bei richtigem Verhältnis nur unbedeutend ändern. Die Konzentration der Lösung in der Sicherheitsflasche wurde vor und nach dem Versuche bestimmt, und erwies sich fast stets unverändert.

Sättigungsgefäße und Sicherheitsflasche befanden sich in dem Wasserbade des Thermostaten. Die Versuchstemperatur betrug bei allen Messungen 18.0°C. Die Veränderung der Temperatur des Thermostaten während unserer Versuche war maximal $\pm 0.05^\circ\text{C}$.

Das mit Wasserdampf und Blausäure gesättigte Knallgas passierte ein mit Kalilauge gefülltes Absorptionsgefäß und ein Chlorkaliumrohr. In diesen wurde die mitgeführte Blausäure und der Wasserdampf zurückgehalten. Zwischen Sicherheitsflasche und Absorptionsgefäß stand ein Wassermanometer, mit Hilfe dessen der Gasdruck genau gemessen wurde, gleichzeitig wurde der Atmosphärendruck abgelesen. Um den Verlust von Blausäure- und Wasserdampf zu vermeiden, wurde zwischen Manometer und Gasleitungsrohr ein Kapillarrohr ausgesetzt. Durch Wägung des Absorptionsgefäßes und des CaCl_2 -Rohrs vor und nach dem Versuche wurde die Gesamtmenge der Blausäure und des Wassers erhalten. Weiter wurde durch Titration der Lösung im Absorptionsgefäß die Blausäuremenge bestimmt. Die Differenz ergab die Wassermenge. Während unserer Versuche war die Zimmertemperatur immer 1–2° höher als die des Thermostaten, so wurde die Kondensation von Blausäure- und Wasserdampf vermieden. Für die Verbindung aller im Thermostaten befindlichen

Gefäße und des Absorptionsgefäßes verwendeten wir Glasschliffe; als Dichtungsmittel gebrauchten wir eine Mischung von Paraffin und Vaseline.

Dass die Blausäure mit Alkali sehr leicht polymerisiert, ist schon bekannt. Nach unseren Verfahren wurde der Blausäuredampf im Absorptionsgefäß mit der Kalilauge neutralisiert, deshalb mussten wir die Versuche rasch ausführen, besonders schnell mussten die Dampfdruckmessungen bei höheren HCN-Konzentrationen erfolgen. Aus diesem Grund nahmen wir möglichst verdünnte Kalilauge (siehe Tabelle 1).

Bei dynamischen Verfahren ist bekanntlich genaue Bestimmung eines Gasvolumens nötig. Nach einiger Erfahrung konstruierten wir einen Knallgasentwickler. In Fig. 1 ist G eine Glasglocke von 14 cm. Höhe und 5 cm. Durchmesser, verschlossen mit

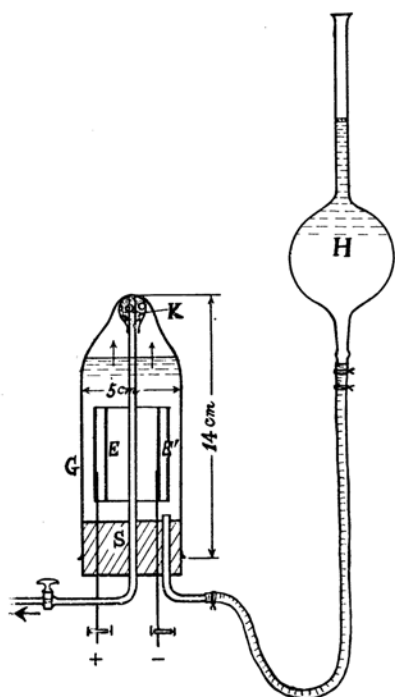


Fig. 1.

einem guten Gummistopfen S, durch den zwei konzentrisch ineinander gestellte Nickelelektroden E und E' gehalten wurden, welche in verdünnte Kalilauge von 15% tauchten; durch den Stopfen wurden noch zwei Glasrohre durchgeführt, wovon das eine mit Hilfe von Gummischlauch mit einem mit Kalilauge gefüllten Druckheber H verbunden war, das andere bis in den engeren Raum der Glocke reichte (vgl. Fig. 1). An das Ende dieses Rohrs wurde eine Glaskugel K mit einigen Öffnungen aufgesetzt. Um den mit dem entwickelten Knallgas mitgeführten Wassernebel möglichst zurückzuhalten, wurde der Raum zwischen der Kugel und dem Glasrohr mit Glaswolle ausgefüllt. Durch dieses Rohr wurde das entwickelte Knallgas aus der Glocke nach dem Trockenrohr, welches mit wasserfreiem, feinem Chlorkalzium und Natronkalk gefüllt war, geleitet. In dieser Weise wurde das vollständig getrocknete Knallgas erst in die Sättigungsgefässe durch ein feines Kapillarrohr hindurchgeleitet. Die Sättigungsgefässe bestanden aus einer Winkler-Spirale von 35 c.c. Inhalt, einem 60 oder 90 c.c. fassenden Spiralabsorptionsrohr (das kleinere wurde jeweils für konzentriertere Lösungen, das grössere für verdünntere Lösungen benutzt) und schliesslich aus einer 20 c.c. Winkler-Spirale; als Sicherheitsflasche diente

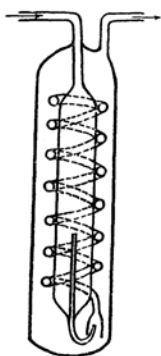


Fig. 2.

eine Waschflasche von 30 c.c. Inhalt. Um eine vollständige Sättigung des Gases mit HCN zu erreichen, war es nötig, dasselbe möglichst lange mit der Flüssigkeit in Berührung zu lassen. Fig. 2 zeigte das Spiralabsorptionsrohr. Mittels des Druckhebers H (Fig. 1) und mit Hilfe des Kapillarrohrs konnten wir das Knallgas gleichmässig und mit beliebiger Geschwindigkeit hindurchleiten.

In den Stromkreis, der den Knallgasentwickler betrafte, waren ausserdem noch eingeschaltet ein Ampere-meter, sowie ein Regulierwiderstand zur groben Einstellung, und zur genauen Messung des Stromes ein Kupfercoulometer. Die Füllung des letzteren hatte die Zusammensetzung, wie sie Öttel angiebt. Das Kupfercoulometer diente dazu, um aus der abgeschiedenen Kupfermenge nach Beendigung eines jeden Versuches die angewandte Knallgasmenge zu berechnen. In unseren Versuchen mit verdünnten Lösungen von Blausäure arbeiteten wir so, dass erst die Sättigungs- und Sicherheitsflasche einige Minuten in den Thermostaten getaucht wurden, dann wurde das Knallgas hindurchgeleitet; erst einige Minuten später schlossen wir des Absorptionsgefäss an. Dann wurde, sobald die erste Blase von Knallgas in dem Absorptionsgefäss erschien, gleichzeitig mit Hilfe eines Umschalters das Kupfercoulometer

eingeschaltet⁽¹⁾; in konzentrierten Lösungen arbeiteten wir so, dass nach einigen Minuten langem hindurchleiten von Knallgas durch die Sättigungsgefässe der Glashahn zwischen Wassermanometer und Absorptionsgefäss geschlossen wurde dann, sobald das Wassermanometer den zum Durchperlen nötigen Gasdruck erreicht hatte (z. B. für 5% Kalilauge im Absorptionsgefäss war der Druck ca. 50 mm. H₂O, für 10% Kalilauge 53 mm. H₂O, für 20% 55 mm. H₂O), wurde das Absorptionsgefäss angesetzt und der Hahn geöffnet, wobei gleichzeitig das Kupfercoulometer eingeschaltet wurde.

Vorher mussten wir das Absorptionsgefäss und das CaCl₂-Rohr genau abwägen. Vor dem Versuch war das Absorptionsgefäss und das CaCl₂-Rohr anfänglich mit Luft gefüllt, nach dem Versuch statt dessen mit Knallgas. Dieser Unterschied war ziemlich gross (etwa 23 mg.). Um diese Differenz zu vermeiden, gingen wir dazu über, in beiden Fällen das mit Luft gefüllte Gefäss zu wägen.

Die Berechnung der Partialdampfdrucke aus der Beobachtungsergebnissen ergibt sich aus den Gasgesetzen folgendermassen: Waren a die Menge HCN und b die Menge H₂O in gr., welche vom Knallgasvolumen v c.c. (nach der Sättigung) bei normalen Bedingungen mitgeführt wurden, und p der Gasdruck in mm. Hg bei 0°C., so ist der Partialdruck der Blausäure:

$$p_{\text{HCN}} = \frac{a}{27.02} \cdot \frac{p}{\left(\frac{a}{27.02} + \frac{b}{18.016} + \frac{v}{22412} \right)}$$

und derjenige des Wassers:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{b}{18.016} \cdot \frac{p}{\left(\frac{a}{27.02} + \frac{b}{18.016} + \frac{v}{22412} \right)}$$

(p_{HCN} und $p_{\text{H}_2\text{O}}$ jeweils in mm. Hg ausgedrückt), folglich der Gesamtdampfdruck:

$$P = p_{\text{HCN}} + p_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Analysenmethode. Das Prinzip der Analyse der Blausäure besteht in der Absorption in Kalilauge, wobei sich eine Kaliumcyanid-Lösung bildet, welche mit einer eingestellten Lösung von Silbernitrat mit Hilfe von Kaliumjodid als Indikator bei Gegenwart von Ammoniak titriert wird (Methode nach Liebig⁽²⁾).

-
- (1) Das Kathodenblech wurde einige Minuten vor Beginn des Versuches in die Lösung getaucht. In unserem Falle betrug der Cu-Verlust 1.4 mg., wenn die Kathode sich 1 h. in der Lösung befand, während die abgeschiedene Kupfermenge mindestens 200 mg. betrug (s. Tab. 1), so dass der Unterschied vernachlässigt werden konnte.
- (2) Liebig, *Ann. Chem. Pharm.*, 77 (1851), 102; Treadwell, "Lehrbuch der analytischen Chemie", II, S. 617 (1923).

Für die Umlösung zur Einstellung der AgNO_3 -Lösung wurde chemisch reines NaCl von Merck genommen, einmal umkristallisiert, getrocknet und zerkleinert. Von diesem NaCl wurde eine $n/50$ -Lösung hergestellt und gegen diese mit Hilfe von Fluorescein (Fluoresceinnatrium) als Indikator⁽¹⁾ $n/50$ AgNO_3 -Lösung titriert. Diese AgNO_3 -Lösung diente für die Titration der Blausäurelösung. Von dem zu unseren Versuchen dienenden HCN -Lösungen nahmen wir die Proben mittels einer 5 c.c.-Pipette, die zweimal sorgfältig geeicht war. Um die Ausflussgeschwindigkeit beliebig einstellen zu können, setzten wir auf das obere Ende mittels Druckschlauch eine Kapillare auf.

Mittels eines Schraubenquetschhahns konnten wir die Ausflussgeschwindigkeit beliebig regeln. Auf diese Weise war eine grosse Genauigkeit der Probenahme gewährleistet.

Zur Probenahme wurde ein Überschuss von etwa 20% der Kalilauge zur Neutralisation der Bläusäure in den Messkolben hineingegossen und zweckmässig verdünnt. Mit Hilfe der Pipette wurden von der Probelösung, die eine Temperatur von genau 18°C . hatte, 5 c.c. genau gemessen; dann wurde die noch übrige Lösung aus der Pipette völlig durch Ausfliessen lassen entfernt, und der HCN -Dampf in der Pipette mit Hilfe von destilliertem Wasser absorbiert und in den Kolben hineingespült; durch Schütteln wurde gut neutralisiert, auf bestimmtes Volumen verdünnt, wieder gut geschüttelt und dann analysiert. Die Lösung des Absorptionsgefäss, die gut neutralisiert worden war, wurde auf bestimmtes Volumen verdünnt und ebenfalls analysiert.

Die Messkolben und Büretten, die für die Analyse gebraucht wurden, wurden sorgfältig geeicht; auch wurde die Temperaturkorrektur der Lösungen ausgeführt. In allen Fällen waren mindestens 20 c.c. der verwendeten AgNO_3 -Lösung zur Titration nötig. Der Endpunkt der Titration war deutlicher bei elektrischem Licht als bei Tageslicht zu erkennen.

Experimentelle Resultate der Dampfdruckmessungen. Die mit unserer Versuchsanordnung gewonnenen Resultate sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefasst. In Tabelle 2 haben Spalte I gibt Konzentrationen der Blausäure in den Versuchslösungen. In Spalte II finden wir den Gesamtdampfdruck bei 18° in mm. Hg. Dieser berechnet sich aus den entsprechenden Partialdampfdruck bei 18° , die in Spalte IIIa bzw. IVa enthaltenen und nach den Formeln S.89 berechnet sind. IIIa gibt die beobachtenden Werte von p_{HCN} wieder, die sich aus Spalte IX der vorhergehenden Tabelle in der angegebenen Weise nach den Formeln S.89 berechnet. IVa ist aus der Differenz der Werte aus Tabelle 1, Spalte VIII und IX berechnet. Spalte IIIb bzw. IVb enthalten die korrigierten Werte, welche aus Kurven

(1) K. Fajans und O. Hassel, *Z. Elektrochem.*, 29 (1923), 495.

TABELLE 1.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Konz. der Blausäure in Gew. %	Arbeitszeit in Min.	Stromstärke für Coulometer in Amp.	Gewichtszunahme der Kathode	Knallgasmenge in norm. Beding. in c.c.	Gasdruck * in mm. Hg	Konz. der Kalilauge ins Abs. Gefäß in %	Gew. Zunahme ins Abs. Gefäß (Wägung)	Blausäuremenge (Analyse)	Wassermenge (Differenz)
4.996	300	0.20	1.3688 g	723.9	751.8	20	0.1748 g	0.1605 g	0.0143 g
9.703	180	0.20	0.8443	446.5	751.5	20	0.2299	0.2204	0.0095
14.488	180	0.13	0.5742	303.7	750.3	20	0.2416	0.2348	0.0068
19.675	180	0.13	0.5888	311.4	750.1	20	0.3278	0.3190	0.0088
20.054	180	0.20	0.8010	423.6	749.6	20	0.4573	0.4497	0.0076
26.90	180	0.10	0.3566	188.6	754.0	10	0.2415	0.2351	0.0064
33.01	180	0.08	0.2869	151.72	749.6	10	0.2203	0.2147	0.0056
47.64	180	0.08	0.2874	152.0	751.6	10	0.2472	0.2405	0.0067
47.93	180	0.08	0.2838	150.08	750.9	20	0.2461	0.2383	0.0078
49.20	150	0.09	0.3390	179.27	750.5	20	0.2918	0.2860	0.0058
60.23	60	0.21	0.2816	148.9	759.2	6	0.2529	0.2490	0.0039
60.76	60	0.20	0.2467	130.46	458.6	5	0.2233	0.2203	0.0030
69.67	60	0.20	0.2891	152.9	760.0	6	0.2700	0.2652	0.0048
70.93	60	0.20	0.2583	136.6	761.2	5	0.2468	0.2427	0.0041
79.54	60	0.20	0.2718	143.7	754.5	6	0.2943	0.2906	0.0037
80.18	60	0.20	0.2603	137.65	762.3	5	0.2777	0.2740	0.0037
88.55	60	0.20	0.2774	146.7	754.0	6	0.3576	0.3542	0.0034
89.64	60	0.20	0.2527	133.64	760.8	5	0.3240	0.3162	0.0078
100.00	105	0.10	0.2060	108.94	754.1	5	0.4057	(0.3822)	(0.0235)
100.00	120	0.20	0.5074	268.3	760.7	20	0.9412	—	—

* „Gasdruck“ bezeichnet die Summe von Atmosphärendruck, abgelesen am Barometer, und dem in der Apparatur herrschenden Überdruck, abgelesen am Wassermanometer.

graphisch interpoliert sind, die mit den Werten der Spalten IIIa bzw. IVa gerechnet wurden. IIIc und IVc sind die Differenzen der Werte aus IIIa und IIIb bzw. IVa und IVb.

TABELLE 2.

I Konzentra- tion des HCN in Gew. %	II Gesamt- dampfdruck P (Wägung) in mm.	III Partialdruck p_{HCN}			IV Partialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$		
		a. Gefund. Werte (Analyse) in mm.	b. Korr. Werte in mm.	c. Diff. in mm.	a. Gefund. Werte (Diff.) in mm.	b. Korr. Werte in mm.	c. Diff. in mm.
4.996	129.7	114.4	114.4	0	15.3	15.3	0
9.703	228.1	214.3	214.0	-0.3	13.8	14.5	+0.7
14.488	300.8	288.3	287.0	-1.3	12.5	14.3	+1.8
19.675	352.0	338.1	341.0	+2.9	13.9	12.5	-1.4
20.054	355.7	346.9	344.0	-2.9	8.8	11.5	+2.7
23.90	390.8	375.5	380.0	+4.5	15.3	13.0	-2.3
33.01	411.9	396.4	396.4	0	15.5	13.5	-2.0
47.64	434.1	416.7	419.0	+2.3	17.4	15.4	-2.0
47.93	435.6	415.2	419.3	+4.1	20.4	15.0	-5.4
49.20	433.0	420.2	419.4	-0.8	12.8	14.9	+2.1

TABELLE 2.

Fortsetzung.

I Konzentra- tion des HCN in Gew. %	II Gesamt- dampf- druck P (Wägung) in mm.	III Partialdruck p_{HCN}			IV Partialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$		
		a. Gefund. Werte (Analyse) n mm.	b. Korr. Werte in mm.	c. Diff. in mm.	a. Gefund. Werte (Diff.) in mm.	b. Korr. Werte in mm.	c. Diff. in mm.
60.23	445.4	435.2	430.0	-5.2	10.2	14.3	+4.1
60.76	446.3	437.4	430.5	-6.9	8.9	14.4	+5.5
69.67	453.3	441.3	443.7	+2.4	12.0	10.5	-1.5
70.93	458.0	446.7	446.2	-0.5	11.3	10.0	-1.3
79.54	476.0	467.1	466.0	-1.1	8.9	8.0	-0.9
80.18	478.4	468.9	468.9	0	9.5	8.0	-1.5
88.55	505.1	497.9	497.9	0	7.2	7.0	-0.2
89.64	510.2	(492.0)	502.5	(+10.5)	(18.2)	7.0	(-11.2)
100.00	569.7	(525.2)	566.2	(+41.0)	(44.5)	—	—
100.00	566.2	—	—	—	—	—	—

Der geringe konservierende Zusatz einer Spur wässriger Phosphorsäure kann nach unserer Schätzung den Dampfdruck der Blausäure nur um ungefähr 0.1 % vermindert haben und ihr Einfluss auf den Dampfdruck des Wassers dürfte auch, erst bei einem Wassergehalt der Blausäuremischung von weniger als 5 % Wasser merklich werden.

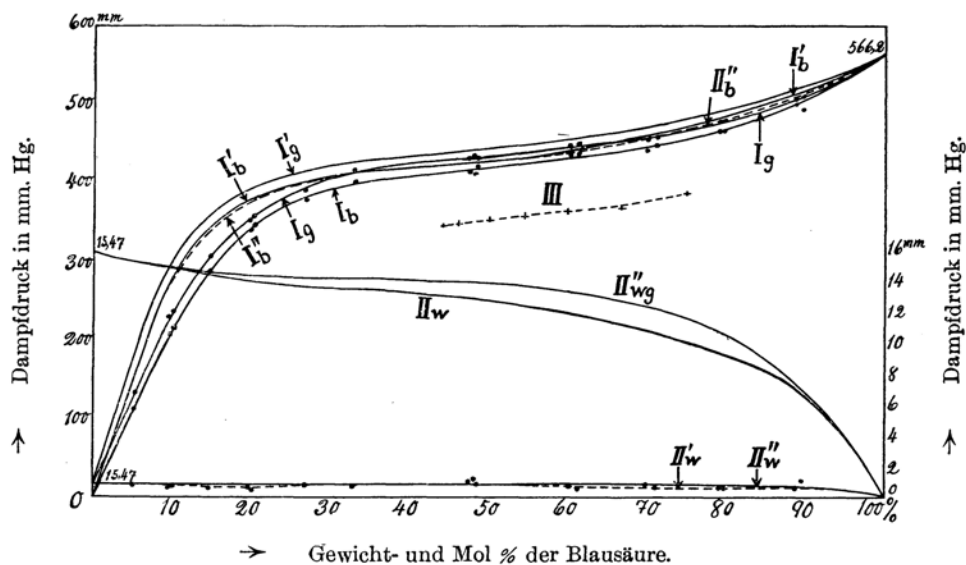


Fig. 3.

Die erhaltenen Werte wurde noch auf Molenbrüche umgerechnet. Die so erhaltenen Resultate sind auch noch in Fig. 3 graphisch dargestellt. Die Abszisse gibt die Zusammensetzung der Lösungen in Gewicht- oder Molprozent HCN an, die Ordinate den Dampfdruck in mm. Hg. Von den

ausgezogenen Kurven gibt Ig und I'g die Gesamtdrucke an, Ib und I'b die Partialdrucke des Cyanwasserstoffs. IIw und II'w sind noch die Partialdrucke des Wassers eingetragen worden.

Wegen Polymerisation der Blausäure in dem Kalilaugegefäß, waren die Partialdampfdruckmessungen des HCN und H₂O manchmal ungenau. In der Sättigungsgefäße und der Sicherheitsflasche selbst niemals Polymerisation beobachtet wurde, aber in dem Absorptionsgefäß mit 10 %-iger KOH ergab sich durch Polymerisation eine leicht goldgelbe Färbung, wenn wir lange arbeiteten. Stärkere Lauge von etwa 20 % vertiefte diese Nuance bis zu Braun. In diesem Falle lagen die gefundenen Werte für Blausäure tiefer als die mit verdünnter KOH erhaltenen.

Diskussion. Wie die Fig. 3 zeigt, sind die Partialdruckkurven des HCN und H₂O beide positiv, ebenso natürlich auch die Gesamtdruckkurve. Letztere zeigt in ihren Verlauf einen Wendepunkt. Nach Duhem⁽¹⁾ besteht zwischen den Partialdrucken und der molaren Zusammensetzung der Flüssigkeit die einfache Beziehung:

$$\frac{d \ln p_1}{d \ln x} = \frac{d \ln p_2}{d \ln (1-x)}$$

Diese totale Differentialgleichung ist rechnerisch nicht lösbar. Dagegen kann man nun, wie man an der leicht umgeformten Gleichung:

$$\frac{p_1}{p_2} = - \frac{x}{(1-x)} \cdot \frac{\frac{dp_1}{dx}}{\frac{dp_2}{dx}}$$

sieht, auf graphischen Weg zum Ziel gelangen (Näherungsmethode von Marshall⁽²⁾ und Bose⁽³⁾). Wir erzielten nach 3 maliger Anwendung des Verfahrens folgende Werte:

TABELLE 3.

x Molbr. HCN in Flüssigkeit	$P_{ges.}$ in mm. beob.	Partialdrucke bei 18.0° C.					
		p_{HCN} in mm.			p_{H_2O} in mm.		
		ber.	beob. (aus der Kurve)	Diff.	ber.	beob. (aus der Kurve)	Diff.
0.00	—	0	0	0	15.48	—	—
0.05	182	167.0	167.0	0	15.0	15.1	+0.1
0.10	298	283.4	283.4	0	14.6	14.7	+0.1
0.15	362	347.7	349.5	+1.8	14.3	14.2	-0.1
0.20	393	378.9	381.0	+2.1	14.1	13.8	-0.3

(1) Duhem, "Potential Thermodynamique," Paris, 1886.

(2) A. Marshall, *J. Chem. Soc.*, 89 (1906), 1350.

(3) Bose, *Physik. Z.*, 8 (1907), 350.

TABELLE 3.

Fortsetzung.

x Molbr. HCN in Flüssigkeit	$P_{ges.}$ in mm. beob.	Partialdrucke bei 18.0° C.					
		p_{HCN} in mm.			p_{H_2O} in mm.		
		ber.	beob. (aus der Kurve)	Diff.	ber.	beob. (aus der Kurve)	Diff.
0.25	412	398.0	398.5	+0.5	14.0	13.5	-0.5
0.30	423	409.1	409.1	0	13.9	13.3	-0.6
0.35	431	417.2	417.2	0	13.8	13.2	-0.6
0.40	435	421.3	421.3	0	13.7	12.9	-0.8
0.45	439	425.4	425.4	0	13.6	12.7	-0.9
0.50	444	430.6	430.6	0	13.4	12.4	-1.0
0.55	448	434.8	434.8	0	13.2	12.0	-1.2
0.60	454	441.0	442.0	+1.0	13.0	11.6	-1.4
0.65	461	448.5	451.0	+2.5	12.5	11.1	-1.4
0.70	470	458.0	462.0	+4.0	12.0	10.4	-1.6
0.75	481	469.8	474.0	+4.2	11.2	9.8	-1.4
0.80	494	483.8	488.0	+4.2	10.2	9.0	-1.2
0.85	508	499.3	503.0	+3.7	8.7	7.9	-0.8
0.90	525	518.4	521.0	+2.6	6.6	6.4	-0.2
0.95	544	540.5	540.5	+0.5	4.0	4.0	0
1.00	566.2	566.2	566.2	0	0	0	0

Wie man sieht, sind Abweichungen merklich, was wohl auf die Assoziation sowohl des HCN wie auch des H_2O zurückzuführen ist.

Diese Resultate wurden wieder in Fig. 3 dargestellt. Die Kurve I''b bzw. II''w zeigen die berechneten Werte von p_{HCN} und p_{H_2O} , während in Kurve II''wg die Kurve II''w 20 mal vergrößert dargestellt wurde.

Bussy und Buignet⁽¹⁾ haben nach der statischen Methode die Dampfdrucke bei 13.25° C bestimmt. Ihre Resultate, umgerechnet auf Gewicht %, und diese Werte sind durch Kurve III dargestellt (vgl. Fig. 3).

Die Messungen erstrecken sich nur über ein kleines Gebiet, und erhalten keine Angabe über den Dampfgehalt, scheinen aber mit unseren Messungen durchaus verträglich.

Die mit der Mitführungsmethode (dynamisch) von uns erhaltenen Dampfdruck bei 18.0° für reine HCN (566.2 mm.) stimmen mit den von Bredig und Teichmann (567 mm.), sowie Hara und Sinozaki (565.5 mm.) nach der statischen Methode beobachteten Werten vorzüglich überein.

Zusammenfassung.

1) In vorliegender Arbeit ist der Dampfdruck und die Zusammensetzung des Dampfes über wässriger Blausäure bei 18.0° C. bestimmt worden.

2) Die beobachteten Partialdrucke weichen an den Enden der Kurve von den aus der gefundenen Gesamtdrucken nach der Marshall-Bose'schen Näherungsverfahren berechneten Partialdrucken merklich ab, während die Übereinstimmung in den mittleren Teilen vorzüglich ist.

(1) Bussy und Buignet, loc. cit.

Diese Arbeit wurde im physikalische chemische Institut der Technischen Hochschule in Karlsruhe ausgeführt. Den Herren Prof. Dr. G. Bredig und Prof. Dr. E. Elöd sage ich meinen herzlichsten Dank für die Anregung und ihr Interesse an meiner Arbeit.

August 1926.

Technische Hochschule, Karlsruhe i. B.,
Deutschland.
