

**126. Lothar Wöhler, W. Plüddemann und P. Wöhler:
Eine neue Methode zur Tensionsbestimmung von Sulfaten.**

(Eingegangen am 24. Februar 1908.)

Die Kenntniss der Tension von Sulfaten war für uns zur Erkennung ihres Beständigkeitsbereichs für die Deutung des Schwefelsäure-Kontaktprozesses notwendig¹⁾.

Quantitative Messungen sind bisher nur von d'Ans²⁾ ausgeführt worden, und zwar bestimmte er die Tension des wasserfreien Ferri-sulfates, sowie des Ferrosulfats durch dynamische Gleichgewichtsmessung. Stickstoff wird dazu über eine genügend große Menge eines auf bestimmte Temperatur erhitzen Sulfats so langsam geleitet, daß sich Gleichgewicht einstellen kann. Durch Analyse des Endgases wird der SO₂-Partialdruck bestimmt. Da aber die analytische Bestimmung des Trioxyds im Gasgemisch nach d'Ans versagt, wurden die SO₂-Partialdrucke aus dem analytisch gefundenen SO₂-Gehalt des Endgases mit Hilfe der Reaktionsisotherme unter Zugrundelegung der Knietschischen Gleichgewichtskonstanten berechnet. Diese dynamische Methode führte im vorliegenden Falle zu ungenügenden Resultaten, wird aber infolge der notwendigen vielen Analysen auch sonst mindestens recht umständlich sein, also wenig geeignet, die benötigte Kenntniss der Tension von Sulfaten einer großen Zahl von Katalysatoren rasch zu vermitteln.

Wir versuchten deswegen die Sulfattension statisch-manometrisch zu bestimmen, ähnlich wie der eine von uns (L. W.)³⁾ die Drucke von Oxyden der Edelmetalle bestimmt hat, wonach das Oxyd im Vacuum erhitzt, das Reaktionsrohr an ein Manometer angeschlossen und der Druck für bestimmte Temperaturen jeweils abgelesen wird, nachdem Gleichgewicht von beiden Seiten aufgesucht war.

Damit Sulfate auf diese Weise bestimmt werden können, sind jedoch folgende Voraussetzungen erforderlich:

1. Das Trioxyd in den Zersetzungsgasen darf sich nicht kondensieren, weil sich das Gleichgewicht sonst fortgesetzt verschiebt.

2. Die Gase dürfen auch nicht in das Manometer gelangen, weil sie sonst dessen Quecksilber verschmieren.

3. Das Gleichgewicht $2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ muß sich bei den betreffenden Versuchstemperaturen in möglichst kurzer Zeit einstellen.

¹⁾ Ztschr. f. physikal. Chem. [1908].

²⁾ Diss., Darmstadt 1905.

³⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 836 [1905]; **12**, 781 [1906]; **14**, 97 [1908].

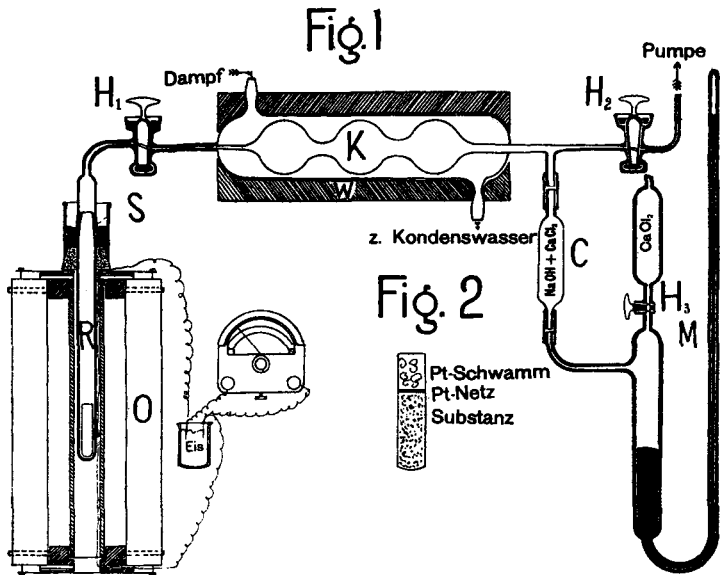
4. Es muß eine genügende Substanzmenge anwendbar sein, damit eine ganze Reihe von Druckbestimmungen zur Konstruktion der Druckkurve nacheinander ausgeführt werden kann.

5. Es dürfen weder Schlauchverbindungen, noch gefettete Hähne in dem Teil des Apparates vorkommen, in welchem sich Trioxyd befinden kann.

Vollkommen wurden diese Forderungen durch eine Versuchsanordnung erfüllt, deren Prinzip der einfache Kunstgriff ist, das Reaktionsrohr mit dem Sulfat durch einen Luftpuffer mittels Hahn mit dem Manometer zu verbinden.

Die Apparatur (Fig. 1): *O* ist ein senkrecht gestellter Heräuscher Röhrenofen, dessen Temperatur mittels des Le Chatelierschen Pyrometers in bekannter Weise festgestellt wurde.

In denselben ragt das unten geschlossene Ende des Reaktionsrohres *R* aus Berliner Porzellan hinein, soweit, daß sein unteres Ende an der Stelle der Temperaturkonstanz des Ofens liegt. An dieser Stelle befindet sich im Innern ein kleines Platinröhrchen, welches das Sulfat enthält und darüber ein Stückchen Platindrahtnetz und Platinschwamm, wie aus Fig. 2 hervorgeht. Diese dienten dazu, das Gleichgewicht möglichst rasch einzustellen und bewährten sich ausgezeichnet.



Das Reaktionsrohr *R* war an dem oberen Ende mit einem Schliiff *S* versehen, welcher an einem quecksilbergedichteten Hahn *H*₁ angeschmolzen war. Schliiff und Hahn wurden mit zerflossenem Phosphor-

pentoxyd geschmiert und der Glasporzellanschiff noch mit Quecksilber abgedichtet. Es zeigte sich, daß die in der Abbildung angegebene Form des Schliffes, nämlich Glas innen, Porzellan außen zu schleifen, zweckmäßiger ist und den Apparat stabiler macht, als die umgekehrte Anordnung. An den Hahn H_1 war ein Kugelkühler K angeschmolzen der als Luftpuffer diente und mit einem Wärmeschutz W umgeben war, welcher mit Wasserdampf geheizt wurde, um das eintretende SO_2 gasförmig zu erhalten. Der Kühler endete in einem T-Stück, dessen eines Ende mit einem quecksilbergedichteten Hahn H_2 versehen war und zur Pumpe führte, dessen anderes Ende durch ein Natron-Chlorcalcium-Rohr C mit dem Manometer M verbunden war, an dem sich ein gewöhnlicher Hahn H_3 befand.

Die Druckbestimmung wurde nun folgendermaßen ausgeführt: Das ganze System wurde bis auf 1 mm mit einer Sprengel-Ostwaldschen Quecksilberfallpumpe evakuiert, Hahn H_1 und H_2 geschlossen und der Ofen auf die gewünschte Temperatur geheizt. Bei genügender Temperaturkonstanz ließ man durch den Hahn H_3 Luft ein, die dann das System bis H_1 erfüllte mit einem Druck, der nach vorheriger Schätzung niedriger sein muß, als der des Sulfates bei der betreffenden Temperatur ist und am Manometer abgelesen wird; sodann wird H_1 einen Moment geöffnet, wobei die Drucke sich ausgleichen können zu einem höheren Gesamtdruck, was bei Vermeidung zu enger Capillaren in der Apparatur fast momentan eintritt. Dann wird H_1 sofort wieder geschlossen, um Diffusion zu vermeiden und der neue Druck abgelesen. Es wird alsdann durch Luftzufuhr der Druck im Kugelkühler um 10 bis 15 mm erhöht, je nach dem vorher beobachteten Überdruck im Reaktionsrohr, ca. 5 Minuten bei konstant gehaltener Temperatur gewartet und von neuem H_1 geöffnet, geschlossen und der Druck abgelesen. So lange wurde diese Operation wiederholt, bis beim Öffnen des Hahnes H_1 kein Druckunterschied zwischen Rohr und Puffer wahrgenommen werden konnte. Der abgelesene Druck wurde vorläufig als Gleichgewichtsdruck angesehen, und nun für eine höhere Temperatur von neuem der Druck gesucht. Wesentlich erleichtert wird dies zu Beginn des Versuches zuweilen langwierige Probieren, nachdem einige Punkte bestimmt sind, dadurch, daß diese graphisch aufgetragen und der neu zu bestimmende Druck aus der Kurve nahe geschätzt wird. Gleichgewicht ließ sich dann nach nur wenigen Malen Druckausgleich erreichen. Zur Kontrolle wurde jedoch jeweils 15 Minuten Druckkonstanz abgewartet, während welcher Zeit ab und zu auf Druckänderung durch Öffnen des Verbindungshahnes geprüft wurde.

Damit eine ganze Reihe von Drucken nacheinander mit derselben Substanzmenge bestimmt werden konnte, war der Hahn H_2 angebracht, welcher gestattet, während der Bestimmungen beliebig oft die ganze Apparatur evakuieren zu können, ohne das Quecksilber im Manometer zu verunreinigen und ohne jedesmal die Anordnung auseinandernehmen zu müssen. Denn beim wiederholten Öffnen und Schließen kann wohl etwas Luft in das Reaktionsrohr eindringen, ferner dann, wenn versehentlich in den Puffer eine größere Menge Luft eingelassen war, als dem Zersetzungsdruck entsprach. In diesem Falle wurde der ganze Apparat bei geöffnetem H_1 und H_2 evakuiert und nun natürlich als Puffer vor dem erneuten Druckausgleich und Feststellung des Gleichgewichts ein geringerer Luftdruck eingelassen als zuvor. Auf gleiche Weise konnte der Gleichgewichtsdruck zuweilen von zwei Seiten erreicht werden. Doch wurde die Kontrolle der Werte gewöhnlich dadurch erhalten, daß man den Apparat bei H_2 evakuierte, dann von neuem Luft vom abgelesenen Druck in den Kühler einließ und nach einiger Zeit wieder den Hahn H_1 öffnete. Es zeigte sich bei Gleichgewicht dann derselbe zuvor gemessene Druck konstant.

Das Volumen des Luftpuffers, mit dem die Drucke bestimmt wurden, verhielt sich zu dem des Reaktionsrohres wie 8 : 1, es war also erheblich größer und sollte es sein, um einer Diffusion des Trioxyds in den Manometerraum trotz längerer Versuchsdauer vorzubeugen. Die Genauigkeit der Werte ist dadurch auf etwa ± 8 mm verringert, wenn das Manometer nur 1 mm Ablesung gestattet. War jedoch die Druckkurve im wesentlichen bestimmt, so wurden die Punkte mit einem kleineren Luftpuffer, sonst gleicher Konstruktion, kontrolliert. Hier verhielten sich die Räume wie 3 : 1, so daß die angegebenen Werte auf ∓ 3 mm genau sind.

Als ausführliches Beispiel sei die Zersetzung des wasserfreien Ferrisulfates bei 2 Temperaturen beschrieben¹⁾:

t	θ°	p vor dem Ausgleich	p nach dem Ausgleich (mm Hg)
8.05	599	20	50
8.10	—	50	52,5 darauf evakuiert
8.15	—	52,5	53,0
8.20	—	53,0	53,0
9.00	630	96	98
9.05	—	98	100
9.10	—	100,5	102,5
9.15	—	102,5	102,5 » »
9.20	—	102,5	102,5

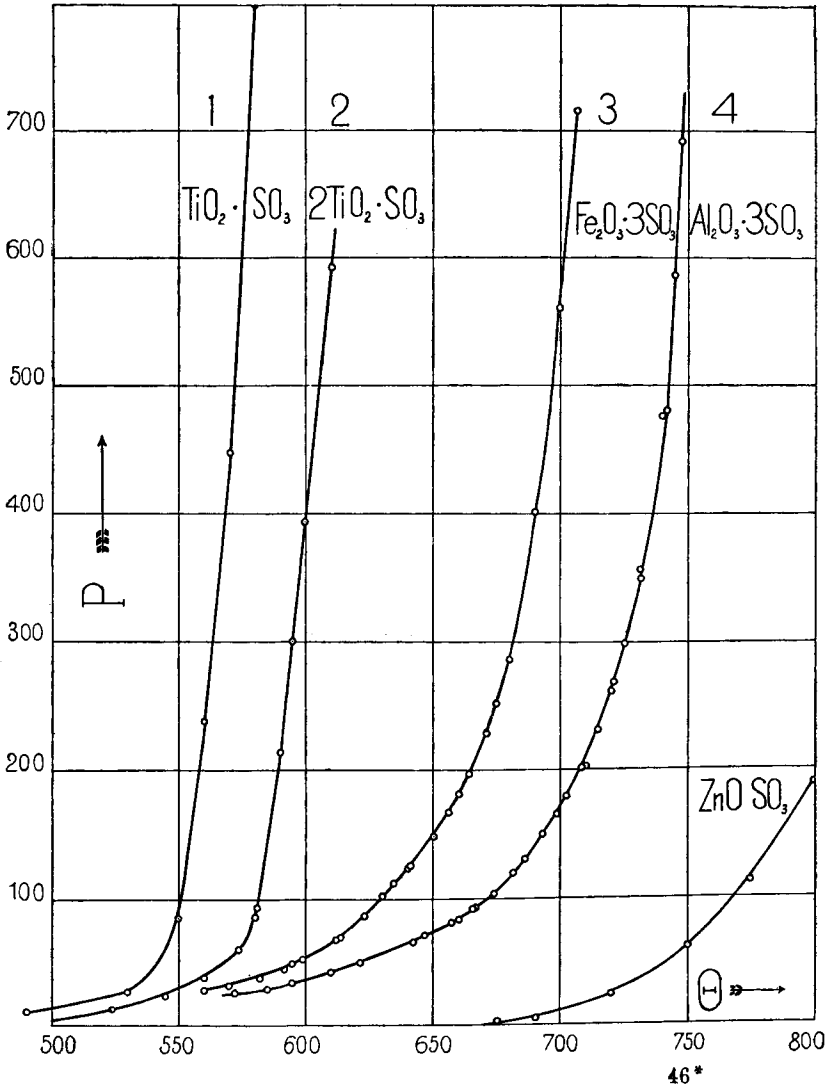
¹⁾ Herstellung der untersuchten Substanzen, ihre Analysen, rechnerische Einzelheiten und alle Tensionskurven finden sich in Plüddemanns Dissertation, Karlsruhe 1907.

Folgende Werte der Gesamttension des Ferrisulfates wurden gefunden:

θ°	553	570	592	614	634	650	660	680	690	699	707
P mm	23	33	45	70	113	149	182	286	401	560	715

Obwohl die 11 Resultate fast ebenso viel verschiedenen Versuchen mit jeweils anderer Substanz entnommen sind, zeigen sie trotzdem gute Übereinstimmung, wie das Diagramm mit allen beobachteten Werten erkennen läßt.

Gesamttensionen.



Die 3 Kurvenwerte bei 596, 634 und 674° wurden von beiden Seiten erhalten und auch sie liegen direkt in der Druckkurve.

Ein großer Vorzug der Methode ist die sehr geringe Strecke (2—3 cm) notwendiger Temperaturkonstanz infolge der nur geringen Substanzmenge, deren man zur Ausführung des Versuches bedarf, da nur der in die Luftvorlage entweichende Gasüberschuß verloren geht: 0.1 g Substanz genügen zur Bestimmung von 3 bis 4 Druckpunkten reichlich.

Zur Entscheidung der Frage, wozu sich Ferrisulfat zersetzt, ob direkt zu Oxyd oder zunächst zu einem basischen Sulfat, dessen Tension dann eine abweichende, niedere, sein muß, wurde die Tension solches stark zersetzten, basischen Ferrisulfats bestimmt von der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$.

Diese Substanz zeigte folgende Drucke:

⊙	610	650	670
P	58	153	219.

Sie stimmen mit den aus der Druckkurve des $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ intrapolierten Werten gut überein und zeigen damit, daß ein basischeres Sulfat als selbständige Verbindung bei der Zersetzung des neutralen Ferrisulfats nicht auftritt. Sie zeigen aber auch das weitere wichtige Resultat, daß eine feste Lösung des entstandenen Oxyds in dem Sulfat in wesentlichen Beträgen nicht statt hat, die eine deutliche Erniedrigung des Druckes zur Folge haben würde, wie sie bei der Zersetzung von Oxyden durch die erwähnten Untersuchungen des einen von uns festgestellt werden konnte¹⁾.

¹⁾ d'Ans gibt nur die gefundenen Werte der SO_3 -Tensionen des Ferrisulfats an, die er aus dem SO_2 -Gehalt im Stickstoff beim Überleiten über Ferrisulfat bei den zwei Temperaturen 548° und 700° mit Hilfe der Isotherme auf Grund der Knietschschen Gleichgewichtsbestimmungen erhalten hat. Mit diesen findet man unter Benutzung der integrierten Clausius-van 't Hoff'schen Formel $\log p = -\frac{q}{4.5 T} + B$, die Reaktionswärme für $\frac{1}{3} [\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3]$, mit deren Hilfe er dann wieder die SO_3 -Tensionen für die dazwischen liegenden Temperaturen berechnete. Außer dem rechnerischen Mangel dieser thermodynamischen Berechnung der ganzen Kurve aus nur zwei experimentell bestimmten Druckwerten, hatten noch experimentelle Mängel dieser Rechnung an: die benutzten Konstanten nach Knietsch (diese Berichte 34, 4069 [1901]) sind nach Bodensteins (Ztschr. f. Elektrochem. 11, 384 [1905]) trefflichen Messungen, die d'Ans noch nicht zur Verfügung hatte, infolge ungenügender Temperaturkonstanz ungenau. Aber auch

Tensionsbestimmung einiger anderer Sulfate.

Es wurden nach der eben beschriebenen Methode zunächst noch die Sulfate der Metalloxyde zersetzt, deren katalytische Wirksamkeit im Kontaktprozeß von uns studiert ist, von Eisen, Aluminium, Chrom, Kupfer, Cer, Thor und Titan.

Aluminiumsulfat, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$, analysenrein, zeigte die folgenden Druckwerte, die mit allen anderen aus verschiedenen Versuchen zur Kurve 4 des Diagramms zusammengestellt sind:

θ°	572	621	681	702	720	731	742	748
P mm	28	51	120	180	261	356	480	692.

Um auch hier, wie beim Eisenoxydsulfat, zu erfahren, ob das Aluminiumsulfat sich direkt zu Oxyd zersetzt, oder zu einem basischen Sulfat, wurden einige Drucke eines weit zersetzten Sulfates der Zusammensetzung $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ gemessen.

Die gefundenen Drucke

θ	660	710	725	731
P	83	200	298	350

liegen jedoch auf der Kurve des normalen Sulfats und beweisen damit, daß weder ein basisches Sulfat noch eine feste Lösung bei der Zersetzung des Aluminiumsulfats sich bildet.

Chromsulfat. Das von Merck bezogene Chromsulfat in lamellis entspricht keineswegs der in seinem Index dafür angegebenen Formel $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$, sondern vielmehr der Zusammensetzung:



Die im Kohlensäurestrom bei 280° bis zur Konstanz erhitzte Substanz war wasserfreies basisches Chromsulfat der genauen Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ ¹⁾.

Die folgenden Zersetzungsdrucke dieses Sulfats bilden eine sehr steile Kurve:

θ°	312	335	350	372	389	400	410	415
P mm	21	78	118	191	294	403	542	617.

beim Einsetzen der von Bodenstein bestimmten Konstanten anstatt der nach Knietsch berechneten Werte zur Feststellung der d'Ansschen SO_3 -Partialdrucke aus seinen Versuchen ergibt sich für die daraus berechnete Wärme bzw. die hieraus von uns errechneten Gesamtdrucke zwar bessere Übereinstimmung mit unseren Zahlen, aber immer noch keine sehr gute (vergl. Plüddemanns Diss.). Dies mag wohl noch darin seinen besonderen Grund haben, daß auf die von d'Ans benutzte Ofenlänge von 20 cm eine völlige Temperaturkonstanz kaum zu erhalten ist.

¹⁾ Über die Herstellung des wasserfreien normalen Chromsulfats, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$, dessen Tension infolge seiner leichten Zersetzlichkeit nicht bestimmt wurde, vergl. Plüddemanns Dissert.

Es wurde die Frage untersucht, ob bei der Zersetzung des basischen Sulfats sich direkt Cr_2O_3 bildet, oder ein noch basischeres Sulfat mit eigener Tension als Zwischenprodukt, zum Unterschied von Eisen- und Aluminiumsulfat. Das Chromsulfat, das aus dem Sulfat $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ durch Erhitzen im Platintiegel auf $450\text{--}460^\circ$ bis zur Gewichtskonstanz gewonnen war, mit 44.4 % SO_3 , entspricht der Formel $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ (ber. 44.2 % SO_3).

Die ganz beträchtlich niedrigeren Tensionen dieses besonderen Sulfats sind folgende:

θ	563	590	614	634	647	655	667	676
P	10	39	41	142	270	358	517	642.

Für die Frage nach der Existenzfähigkeit kleiner Mengen von Chromsulfat in Oxydkatalysatoren des Kontaktprozesses war es von Wichtigkeit zu wissen, ob ein noch basischeres Chromsulfat mit noch niedrigeren Drucken bei weitgehendster Dissoziation sich bildet. Dazu wurde das Sulfat $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ im Platintiegel erhitzt, bis Schwefeltrioxyd nur noch zu 24.0 %, entsprechend der Zusammensetzung $7\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$, vorhanden war.

Die gefundenen Zersetzungsdrucke:

θ	604	635	655
P	36	142	356

sind mit den Drucken des Sulfats $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ identisch. Es ist daher kein weiteres basischeres Chromsulfat zwischen diesen beiden existenzfähig, und die an dem Sulfat $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ gemessenen Tensionen sind die Minimaltensionen des Trioxyds im Chromsulfat, oder die 3SO_3 -Gruppen in diesem Sulfat haben gleiche Tension.

Kupfersulfat. Die Tensionen des reinen, wasserfreien Sulfats CuSO_4 sind folgende:

θ°	546	588	615	642	665	700	714	725	731
P	43	55	70	98	130	233	324	460	647.

Für die Deutung der katalytischen Wirkung des Kupferoxyds im Kontaktprozeß war auch eine Zwischenbildung von Kupferoxydsulfat heranzuziehen, dessen Tension dann zu bestimmen war.

Das im Schwefeldioxydstrome bei 800° entstehende Produkt bestand jedoch aus gelbbraunem, basischem Oxydsulfat mit kleinen Mengen rotem Oxydul. Oxydsulfat war nach den Analysen nicht entstanden.

Von den Zersetzungsprodukten zeigt das gelbbraune Sulfat $2\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$ die folgenden eigentümlichen Drucke:

θ	650	685	705	725	763	800
P	92	122	142	168	256	454,

während das durch Glühen daraus entstehende heterogene Gemisch der Zusammensetzung $7\text{CuO} \cdot 1\text{SO}_3$ die identischen Tensionen gab:

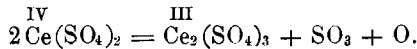
Ø	600	653	686	705	728	745	775	805
P	62	98	123	139	173	209	298	542.

Auch hier, wie beim Chromsulfat $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$, gibt ein weiteres Abtreiben von SO_3 also kein neues Sulfat.

Cerisulfat. Das chemisch reine Cerisulfat¹⁾ zeigte die folgenden Druckwerte:

Ø	361	393	431	443	460	464	476	482
P	33	47	89	134	257	305	471	630.

Das Sulfat hat also bei 500° bereits den Druck von 1 at. Um die Zusammensetzung des Zersetzungsproduktes von Cerisulfat kennen zu lernen, wurden 0.3866 g bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Es zeigte sich eine Gewichtsabnahme entsprechend 14.6 % flüchtiger Bestandteile. Dieser Gewichtsverlust entspricht dem berechneten von 14.4 % folgender Zersetzungsgleichung:



Dem entsprach die über Pyrogallol aufgefangene Sauerstoffmenge (2.0 %, ber. 2.4 %), sowie die Bestimmung von Ceroxyd (57.84 %) und Schwefelsäure (41.98 %) im Glührückstande. — Ber. für $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$: 57.92 % Ce_2O_3 und 42.08 % SO_3 .

Es geht also das Cerisulfat beim Erhitzen unter Entwicklung von Sauerstoff in Cerosulfat über, d. h. das Salz des an sich in der Glühhitze äußerst beständigen höheren Oxyds — CeO_2 — in das des leicht oxydierbaren niederen — Ce_2O_3 —, dessen Existenz sogar nach den neueren Untersuchungen von R. J. Meyer und von Sterba²⁾ in Frage gestellt ist. Der Sauerstoffdruck des Oxydsystems



ist daher bei seinem Übergang in das Sulfatsystem



gestiegen, der Energieumsatz für die Sauerstoffbindung also vermindert worden, sodaß die vierte Schwefeltrioxydgruppe endoenergetisch, $\text{O} + \text{SO}_3$ daher weniger exoenergetisch gebunden ist.

Cerosulfat, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. Benutzt wurde zur Tensionsbestimmung das aus Cerisulfat hergestellte und analysierte Sulfat.

¹⁾ Meyer und Aufrecht, diese Berichte **37**, 144 [1904].

²⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **37**, 378 [1903]; Ann. chim. phys. [8] **2**, 139 [1904]; Abegg, Handb. d. anorgan. Chem. **3**, I, 198.

Es zeigte folgende Drucke:

θ	646	723	791	826	845	861	873	884	891	903
P	25	38	55	122	208	308	408	506	580	723.

Thorsulfat. $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$, aus chemisch reinem Thorinitrat gewonnen, gab die Druckwerte:

θ	575	610	660	698	720	755	785
P	16	32	44	80	144	198	344,

mit denen identisch sich die eines teilweise zersetzten Sulfats erwiesen von der Zusammensetzung des basischen Sulfats $\text{ThO}_2 \cdot \text{SO}_3$.

θ	523	623	689	725	745	775	800
P	14	20	65	123	172	282	425.

Die beiden Schwefelsäureanhydridgruppen des normalen Sulfats haben daher die gleiche Tension, ein basisches Sulfat existiert bei den Versuchstemperaturen nicht.

Titansulfat. Für die Beurteilung einer Sulfatbildung bei der Kontaktwirkung von Titanoxyd kommen nur Sulfate des vierwertigen Titans in Betracht, da weder Sesquioxid noch Sesquioxidsulfat auch bei längerem Glühen von TiO_2 im Schwefligsäurestrom entsteht.

Das aus der Sulfatlösung in konzentrierter Schwefelsäure durch Abrauchen der Säure allein zu erhaltende basische Sulfat der Formel $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$ gab die folgenden als Kurve 1 in das Diagramm eingetragenen Werte:

θ	468	490	530	550	560	570	580
P	13	14	28	85	238	448	über 1 Atm.

Ein bis zum Gehalt des basischen Sulfats $2\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$ (mit 33.3 % SO_3) zersetztes Produkt ergab dagegen die niedrigeren Drucke der Kurve 2 des Diagramms:

θ	524	574	580	590	600	610
P	15	60	86	214	394	592,

mit denen identisch aber diejenigen sind eines Zersetzungsprodukts von der Zusammensetzung $7\text{TiO}_2 \cdot 1\text{SO}_3$:

θ	545	560	592	595
P	24	38	92	300.

Diese an sich wenig bedeutsame Erscheinung gewinnt an Interesse als Beitrag zur Kenntnis der Titansulfate in der Bisulfatschmelze, die in neuester Zeit von Faber¹⁾ anlässlich einer Arbeit über »Die colorimetrische Bestimmung des Titans und ihrer Anwendbarkeit neben Eisen« untersucht wurden. Faber erhält bei langsamem Abrauchen von Schwefelsäureanhydrid aus einem seiner Meinung nach

¹⁾ Chem.-Ztg. **31**, 263 [1907].

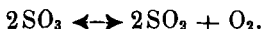
vorliegenden $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$ eine Reihe von Titansulfaten, die schon bei 520° die Basizität des formulierten Körpers $3\text{TiO}_2 \cdot 1\text{SO}_3$ erreichten, und das Vorhandensein noch basischerer Sulfate in der Schmelze bei noch höheren Temperaturen wahrscheinlich machen sollten. Er erhitze nämlich das Titansulfat im offenen Tiegel eine Zeit lang auf konstante Temperatur und stellte durch Gewichts-differenz das Verhältnis von $\text{TiO}_2 : \text{SO}_3$ bei derselben Temperatur jeweils fest. Faber hält seine Produkte vielleicht selbst nicht für einheitliche, seine Ausführungen lassen aber nichts darüber erkennen.

Einen höheren Schwefeltrioxyd-gehalt, als der Formel $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$ entspricht, konnten wir im Gegensatz zu Faber durch vorsichtiges Abrauchen von TiO_2 mit H_2SO_4 nicht erhalten, ebensowenig wie Roseu-heim und Schütte¹⁾ das ihnen von Faber zugesprochene wasserfreie normale Sulfat $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$ dargestellt haben. Blondel²⁾ hat zwar eine Substanz der Formel $2\text{TiO}_2 \cdot 3\text{SO}_3$ dargestellt, die aber nur wasserhaltig beständig zu sein scheint, und beim Abrauchen von TiO_2 mit H_2SO_4 nicht zu erhalten ist, ebenso wie auch Sulfate geringeren Schwefeltrioxyd-gehaltes, als $2\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$, krystallwasserhaltig existieren, während unsere Versuche dartun, daß das wasserfreie Sulfat $2\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$ bei der Temperatur des Zerfalles die niedrigsten Sulfatdrucke des Titanoxyds zeigt.

Berechnung der Schwefeltrioxyd-Partialdrucke aus den gefundenen Gesamtdrucken und den Dissoziationswärmern.

Die Umrechnung der gefundenen Gesamttension auf Schwefelsäureanhydrid-Partialdrucke gestaltet sich, abgesehen von den Sulfaten des Cers, bei denen Valenzwechsel mit der Zersetzung verbunden ist, graphisch sehr einfach.

Die Gasphase über zersetzten Sulfaten besteht allgemein aus den Produkten der Reaktionsgleichung:



Nun geben Bodenstein und Pohl³⁾ die mit Hilfe ihrer Gleichgewichtskonstanten durchgeführten »Ausbeuteberechnungen« für ein theoretisches Gemisch von 2SO_2 und O_2 an. Allerdings sind hier als Ausbeuten die Volumenprozent umgewandelten Schwefeldioxyds von dem im Anfangsgas vorhandenen angegeben. Für die Berechnung der Partialdrucke von Schwefelsäureanhydrid im Gasgleichgewicht bedurfte es aber der Kenntnis der Volumenprozent von

¹⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **26**, 239 [1901].

²⁾ Bull. soc. chim. [3] **21**, 262 [1899].

³⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 384 [1905].

Schwefelsäureanhydrid im Endgas, welches infolge der bei der Reaktion auftretenden Volumenkontraktion folgenden, ein wenig niedrigeren Wert besitzt.

	400°	500°	600°	700°	800°	900°
Ausbeuten an SO ₂	98.1	91.3	76.3	51.5	30.1	16.0
Vol.-pCt. SO ₃ im Endgas	97.5	87.3	69.0	41.5	22.4	11.25

Die benötigten Zwischenwerte wurden durch graphische Intrapolation von 20 zu 20° gefunden. Die so bestimmten Volumenprocente Schwefelsäureanhydrid im Endgasgleichgewicht wurden dann mit den experimentell gemessenen Gesamtdrucken der Sulfatzersetzung multipliziert und dadurch die Partialdrucke an Schwefeltrioxyd direkt in mm Quecksilber erhalten. In folgender Tabelle sind als Beispiel die hiernach erhaltenen Partialdrucke an Schwefelsäureanhydrid in Abhängigkeit von der Temperatur eingetragen für die Sulfate des Eisens, Aluminiums und Chromoxyds, sowie des Ceroxyduls¹⁾.

Fe ₂ O ₃ .3SO ₃		Al ₂ O ₃ .3SO ₃		2Cr ₂ O ₃ .3SO ₃		Ce ₂ O ₃ .3SO ₃	
θ	P	θ	P	θ	P	θ	P
580	24.7	580	20.4	560	11.5	680	16.5
600	36.6	620	30.2	580	20.4	720	23.0
620	50.5	660	47.0	600	22.8	760	28.1
640	70.6	680	54.0	620	37.8	800	36.6
660	93.5	700	72.2	640	83.2	840	94.3
680	133.5	720	95.5	660	208.0	880	217.0
700	233.0	740	154.5	—	—	900	302.0

Aus den Trioxydensionen der Sulfate wurde die Reaktionswärme für die Abspaltung eines Moleküls Schwefelsäureanhydrid berechnet nach der bekannten van't Hoff'schen Formel. Die Werte wurden dadurch kontrolliert, daß man mit der gefundenen Integrationskonstante vermittelst der Clausiusschen Gleichung die anderen Schwefelsäureanhydriddrucke der Kurve berechnete und mit den experimentell gefundenen verglich. Wie überall bei diesen thermodynamischen Wärmeberechnungen aus den Drucken bei höheren Temperaturen, sind auch hier die Resultate nur rohe Näherungswerte. Es wurden gefunden: Für Fe₂O₃.3SO₃ = 27; Al₂O₃.3SO₃ = 17; Cr₂O₃.2SO₃ = 22; ThO₂.2SO₃ = 21; CuO.SO₃ = 13; ZnO.SO₃ = 36 Calorien.

¹⁾ Über die durch die Valenzänderung kompliziertere Berechnung beim Cerisulfat vergl. Plüddemanns Dissertation.

Quantitative Trennung von Eisen und Zink mit Hilfe ihrer Sulfattensionen.

Die Vertrautheit mit den Zersetzungsdrucken einer ganzen Reihe von Sulfaten und der teilweise beträchtliche Unterschied ihrer Tension, legt ihre Ausnutzung zur quantitativ-analytischen Trennung von Metallen über den Weg ihrer Sulfate nahe.

Sind nämlich von zwei oder mehreren Sulfaten die Zersetzungsdrucke bekannt, so ist es insbesondere mit Hilfe des Heräusschen Tiegel-Widerstandsofens sehr leicht, durch Fixieren einer ganz bestimmten Temperatur das eine Sulfat zu zersetzen, die übrigen unzersetzt zu erhalten, und zwar ist es die Temperatur, bei welcher der Druck der zu zersetzenden Sulfate mehr als 1 Atm. beträgt. Die Sulfate mit niedrigerem Druck werden unzersetzt bleiben, und es wird eine Trennung des Oxyds vom unveränderten Sulfat durch Löslichkeitsunterschiede in Wasser und Säuren möglich sein. Natürlich dürfen bei der Temperatur, bei der das eine Sulfat den Druck von einer Atmosphäre hat, sich die anderen noch nicht merklich zersetzen; denn bei bequemer Versuchsanordnung wird man in einem gewöhnlichen, bedeckten Tiegel arbeiten, bei dem Diffusion nicht völlig ausgeschlossen ist. Liegen beispielsweise die Temperaturen der Maximaltensionen so nahe bei einander wie beim Aluminium- und Eisensulfat, so wird eine Trennung auf diesem Wege nicht möglich sein, denn während Aluminiumsulfat bei ca. 750° 1 Atm. hat, erreicht Ferrisulfat diesen Druck bei 710° .

Allerdings werden gerade solche Metalle, deren Trennung sich durch ihre chemische Ähnlichkeit schwierig gestaltet, auch ähnliche Zersetzungsdrucke aufweisen, wie z. B. Nickel- und Kobaltsulfat, so daß eine Trennung der beiden Metalle nicht angängig ist. Ebenso schwer würden sich Blei und Silber durch diese Methode trennen lassen, deren Sulfate überdies auch äußerst beständig und erst bei unbequem hoher Temperatur zu zerlegen sind. Auch dann versagt die Methode, wenn sowohl die wasserfreien Sulfate, wie die entstehenden Oxyde wasser- bzw. säureunlöslich sind, also bei den seltenen Erden, bei denen eine Trennung auf diesem Wege sehr erwünscht wäre. Einfach und glatt dagegen bewerkstelligt sich die quantitative Trennung einer ganzen Zahl anderer Sulfate wie z. B. von Eisen, Aluminium und Chrom einerseits, von Kobalt und Nickel andererseits, von denen besonders die Trennung von Eisen und Nickel Vorteile vor der sonst üblichen aufweist. Als Beispiel für die Methode sei die elegante Trennung von Eisen und Zink näher beschrieben.

Die Tension des Ferrisulfats ist eingehend besprochen worden. Bei der Bestimmung der Tension des Zinksulfats, die wir nur für

relativ niedrige Temperaturen feststellten, wurde gefunden, daß bei Temperaturen, bei denen das Ferrisulfat sich bereits zersetzt, die Spannung des Zinksulfats noch eine recht geringe ist. Die gefundenen Werte sind folgende:

O	675	690	720	750	775	800
P	5	6	24	61	112	189

Hält man auf Grund dieser Bestimmung die Temperatur bei etwa 700°, wo der Druck des Ferrisulfates ca. 1 Atm. beträgt, so geht das Schwefelsäureanhydrid, welches an Eisen gebunden ist, fort, und es hinterbleibt nur Eisenoxyd, während das Zinksulfat unverändert zurückbleibt. Arbeitet man in einem unbedeckten Tiegel, so ist größere Vorsicht am Platze und als geeignete Temperatur für die Trennung sei dann 680—685° empfohlen, bei welcher $ZnSO_4$ nur einen Druck von 6 mm hat, während Eisensulfat sich mit nahezu einer Atmosphäre zersetzt.

Zur Ausführung bringt man das Gemisch beider Sulfate in einen Platintiegel; liegen keine Sulfate vor, so kann man sie leicht durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure in solche überführen. Will man zur Kontrolle das Gewicht der Sulfate kennen, so geschieht dies durch Abrauchen bis zum konstanten Gewicht praktisch in dem auf dem 360—380° erhitzten Tiegelofen. Die gewogenen Sulfate werden sodann bei 680—685° bis zum konstanten Gewicht erhitzt. Konstanz tritt bei etwa 0.5 g Substanz meist nach 1—1½-stündigem Erhitzen ein. Man wägt erstmals, wenn keine sichtbaren Nebel von Schwefelsäureanhydrid mehr auftreten, erhitzt sodann noch eine Viertelstunde, worauf man schon meist Gewichtskonstanz konstatieren kann.

Die Gewichts Differenz durch flüchtiges Trioxyd kann eventuell auch als Kontrolle für die Eisenbestimmung dienen. Sodann löst man den Tiegelinhalt in siedendem Wasser auf und erhält das Eisen in einer sehr gut und rasch filtrierbaren gesinterten Form. Nach dem Auswaschen des Eisens fällt man das Zink im Filtrat mit Natriumcarbonat und wägt wie üblich als ZnO ; das Ferrioxyd wird nun getrocknet und gegläht.

Beispiel: Angew. $Fe_2(SO_4)_3$: 0.2937 g; $ZnSO_4$: 0.5500 g

	Gefunden	Berechnet
Flüchtig bei 680°:	0.1800 = 21.18	21.05
Fe_2O_3 :	0.1153 = 13.70	13.75
ZnO :	0.2789 = 33.07	32.90

Die Möglichkeit des Ausbaues dieser Methode liegt auf der Hand.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Ein Luftverdrängungsverfahren wurde benutzt zur schnellen statisch-manometrischen Bestimmung der Tension von Sulfaten und dazu eine bequeme Apparatur geschaffen.

2. Es wurden die Tensionen mehrerer Sulfate bestimmt (Eisen-, Aluminium-, Chrom-, Kupfer-, Cer-, Thor- und Titansulfat).

3. Bei der Bestimmung der Tensionen wurden folgende Beobachtungen gemacht:

a) Es findet keine Druckerniedrigung bei der Tension weitgehend zersetzter Sulfate statt; es ist damit eine feste Lösung von Sulfat und Oxyd in wesentlichen Beträgen ausgeschlossen.

b) Normales Eisen-, Aluminium- und Thorsulfat bilden keine basischen Sulfate als selbständige Zersetzungsprodukte; sie zersetzen sich direkt zu Oxyd.

b) Normales Chrom- und Titansulfat in wasserfreiem Zustande wurden nicht erhalten; beide Metalle bilden jedoch je zwei wohl definierte basische wasserfreie Sulfate, deren Drucke gemessen, deren Existenzbereich, sowie ihre Darstellung beschrieben wurde. Es sind $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$, $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$, bzw. $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$ und $2\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$.

d) Kupfersulfat bildet neben dem normalen nur das schon bekannte Sulfat $2\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$; ein Cuprosulfat konnte durch Reduktion von Cuprisulfat mit Schwefeldioxyd nicht erhalten werden.

e) Cerisulfat zersetzt sich unter Sauerstoffentwicklung zu Cerosulfat.

4. Es wurden die Schwefelsäureanhydrid-Partialdrucke einiger Sulfate aus den Gesamttensionen und daraus die Reaktionswärmen berechnet.

5. Es wurde die Kenntnis der Sulfattensionen zur Ausarbeitung einer quantitativ-analytischen Trennungsmethode benutzt und die Trennung an einem Beispiel — Eisen und Zink — durchgeführt.

Karlsruhe i. B. Chemisches Institut der Techn. Hochschule.

127. R. Wolfenstein und A. Wolff: Über Pseudomorphosen organischer Persulfate¹⁾.

(Eingegangen am 30. Januar 1908.)

Unter Pseudomorphie versteht man bekanntlich die Erscheinung, bei welcher die Gestalt, die eine Substanz äußerlich zeigt, nicht für diese selbst charakteristisch ist, sondern vielmehr für diejenige Verbindung, aus der sie durch chemische oder mechanische Einflüsse entstanden ist. Es ist also von dem ursprünglichen Körper bloß die äußere Form übrig geblieben.

¹⁾ Siehe A. Wolff, Dissertation. Berlin.