

# Zur Kenntnis der Dampfdruckkurve von Chlordioxid\*

Von

**H. Grubitsch und E. Suppan**

Aus dem Institut für Anorganisch-chemische Technologie und Analytische Chemie; Technische Hochschule in Graz

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Dezember 1961)

Chlordioxid ist infolge seiner endothermen Bildungswärme  $H = -23,5 \text{ kcal/Mol}^1$  eine leicht zersetzliche Substanz, wobei die durch Wandreaktionen und durch Licht kürzerer Wellenlänge<sup>2</sup> entstandenen Zersetzungsprodukte und die aus der Darstellung stammenden Verunreinigungen eine genaue Dampfdruckmessung erschweren. So wurden für den Siedepunkt des  $\text{ClO}_2$  die in Tab. 1 zusammengefaßten Werte gefunden:

Tabelle 1

Siedepunkt von Chlordioxid nach<sup>3</sup>

<i>Millon</i> .....	20—30° C		
<i>Brandau</i> .....	8—9° C	bei 745 Torr	
<i>Pebal</i> .....	8,7° C	„ 725,7	„
<i>Schacherl</i> .....	9,9° C	„ 730,9	„
<i>King und Partington</i> ..	11,0° C	„ 760	„

Im Laufe anderer Untersuchungen sollte eine Neuaufnahme der Dampfdruckkurve von Chlordioxid durchgeführt werden, über die hier berichtet wird.

\* Herrn Prof. Dr. O. Kratky zum 60. Geburtstag.

<sup>1</sup> H. Booth und E. J. Bowen, J. Chem. Soc. [London] **127**, 510 (1925).

<sup>2</sup> W. Finkelburg und H. J. Schumacher, Z. Physik. Chem. **1931**, 705 (Bodenstein-Festband).

<sup>3</sup> N. E. A. Millon, Ann. Chem. **46**, 281 (1843); M. Brandau, Ann. Chem. **151**, 340 (1869); L. Pebal, Ann. Chem. **177**, 1 (1875); G. Schacherl, Ann. Chem. **206**, 75 (1881); F. E. King und I. R. Partington, J. Chem. Soc. [London] **1926**, 925.

Die Darstellung des Chlordioxids nach *Bray*<sup>4</sup> aus Natriumchlorat, Oxalsäure und verd. Schwefelsäure erwies sich wegen des hohen Wasserdampf-Partialdruckes als wenig zweckmäßig. Die Darstellungsmethode von *Bodenstein*<sup>5</sup> aus Kaliumchlorat, Seesand und konz. Schwefelsäure führt leicht zu Explosionen infolge örtlicher Überhitzung.

Die von *Taylor*<sup>6</sup> angegebene Explosionsgrenze von 100 Torr  $\text{ClO}_2$  bei 20° C sinkt bei höheren Temperaturen zu wesentlich niederen Partialdrucken ab. Obwohl das nach diesen beiden Verfahren entwickelte Chlordioxid zur Reinigung durch einen Turm mit festem Silbernitrat und

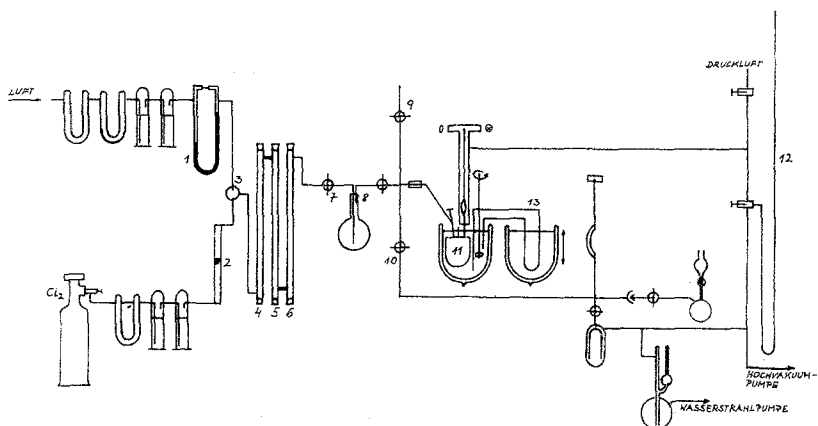
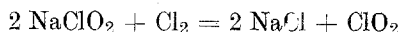


Abb. 1. Apparatschema

einen Turm mit scharf getrocknetem Bariumhydroxid geleitet wurde, fand selbst nach mehrfacher Fraktionierung eine beträchtliche Dunkelzersetzung des Chlordioxides, kenntlich an einer steten Druckerhöhung bei konstanter Temperatur, statt. Wesentlich bessere Ergebnisse wurden nach der Methode von *Hutchinson* und *Mecham*<sup>7</sup> erzielt, nach welcher nach



verd. Chlorgas auf Natriumchlorit zur Einwirkung gebracht wird.

Die verwendete Apparatur ist in Abt. 1 dargestellt.

Mittels Aktivkohle und Natronkalk sowie konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gereinigte Luft gelangt über einen Kapillarströmungsmesser (1) in ein Mischgefäß (3), in das 99,9proz. Chlor aus einer Bombe eingeleitet wird. Das Chlor wurde mittels Calciumoxid bzw. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gereinigt und getrocknet und die Strömungsgeschwindigkeit im Rota-Messer (2) gemessen. Das Chlor—Luft-Verhältnis

<sup>4</sup> W. Bray, Z. Physik. Chem. **54**, 569 (1906).

<sup>5</sup> M. Bodenstein, P. Hardeck und E. Padelt, Z. anorg. Chem. **147**, 233 (1925).

<sup>6</sup> M. C. Taylor, Ind. Engng. Chem. **32**, 899 (1940).

<sup>7</sup> N. S. Hutchinson und D. K. Mecham, U. S. Pat. 2 309 457 (1943).

wurde auf 1:10 eingestellt, worauf das Gasgemisch in das Natriumchloritrohr (4), anschließend in einen mit festem  $\text{AgNO}_3$  (5) bzw. mit scharf getrocknetem Bariumhydroxid (6) beschickten Turm und sodann über einen Hahn (7) in die mit flüssiger Luft gefüllte Falle (8) gelangte. Die nicht kondensierte Luft wurde über (9) abgeleitet. Die Chlormenge wurde so gewählt, daß höchstens die Hälfte der Natriumchloritfüllung im Reaktionsturm (4) verbraucht wurde, um eine Verunreinigung des Gases mit Chlor zu verhüten. Sobald sich in der Kühlfalle eine genügende Menge von Chlordioxid kondensiert hatte, wurde die Chlorzufuhr abgestellt und der Rest des Chlordioxides aus (4—6) mittels Luft in die Kühlfalle gefördert, Hähne (7) und (9) geschlossen, der nachfolgende Apparaturteil mittels einer rotierenden Ölpumpe (über 10) auf  $10^{-3}$  Torr evakuiert, das Chlordioxid sodann in das ganz aus Reinsilber gefertigte Druckgefäß (11) überdestilliert und 6—8mal zwischen (8) und (11) fraktioniert.

Das so gereinigte Chlordioxid zeigte auch nach mehrmaligem Erwärmen auf  $30^\circ$  und neuerlichem Abkühlen auf  $0^\circ$  stets denselben Dampfdruck; Chlor konnte analytisch nicht nachgewiesen werden.

Die Schiffe bis zu (7) wurden mit syrupöser Phosphorsäure geschmiert. Die weiteren Hahnküken und Dichtungen bestanden aus Teflon. Als Absperrvorrichtung des Druckteiles diente ein Kegelventil aus Silber mit Teflonpackung. Die Druckmessung wurde durch Kompensation des Ausschlages eines *Scheffer-Treub*schen Glaslöffelmannometers<sup>8</sup> durchgeführt, wobei der Kompensationsdruck an einem langen, offenen Quecksilbermanometer (12) abgelesen und auf den Barometerstand korrigiert wurde. Die Konstruktion des Löffelmanometers ist aus Abb. 2 ersichtlich. Dasselbe war von einem stählernen, T-förmigen Druckmantel umgeben, dessen horizontaler Arm auf beiden Seiten mit Spiegelglasfenstern versehen war, die mittels eines niedrig schmelzenden Glasflusses vakuumdicht in die Verschlussmuttern eingeschmolzen und sorgfältig gekühlt worden waren. Mittels eines Mikroprojektionsobjektives wurde der Zeiger des Löffelmanometers auf eine Skala projiziert (Ablesegenauigkeit  $\pm 1$  Torr) und auf 0 kompensiert. Der Druckteil der Apparatur wurde zur Thermostasierung in ein 2-Liter-Dewargefäß eingebracht, das für tiefe Temperaturen mit Äthylalkohol als Kältebad gefüllt war. Durch Umpumpen des Äthylalkohols durch ein U-förmiges 1 cm dickes Kupferrohr, das mehr oder weniger tief in ein Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff eintauchte, konnte die Temperatur zwischen  $-40$  und  $+10^\circ$  auf weniger als  $\pm 0,1^\circ \text{C}$  konstant gehalten werden.

Für Temperaturen über  $10^\circ$  wurde ein *Höppler*-Ultrathermostat verwendet.

Die Temperaturmessung wurde von  $+40$  bis  $-38^\circ$  mit geeichten Quecksilberthermometern mit  $0,05^\circ$ -Teilung, unter  $38^\circ$  mit einem geeichten Pentanthermometer mit  $0,5^\circ$ -Teilung durchgeführt, und die Eichkorrekturen berücksichtigt.

Kontrollbestimmungen mit Chlor, bzw. Kohlendioxid zeigten im Temperaturbereich von  $-35$  bis  $+40^\circ$  gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Für diese Messungen wurde ein Präzisionsmanometer von Scheffer & Budenberg mit einer Ablesegenauigkeit von  $\pm 0,3$  at verwendet. Bei 10 Einzelbestimmungen betrug der mittlere Fehler der Dampfdruckkurve  $\pm 0,3$  bis  $0,6\%$ .

<sup>8</sup> F. E. C. Scheffer und I. P. Treub, Z. Physik. Chem. **81**, 313 (1913).

An Chlordioxid wurden 117 Dampfdruckmessungen zwischen + 39 und - 46° durchgeführt und dieselben nach der Methode der kleinsten Quadrate für die lineare Funktion

$$\log p = \frac{A}{T} + B$$

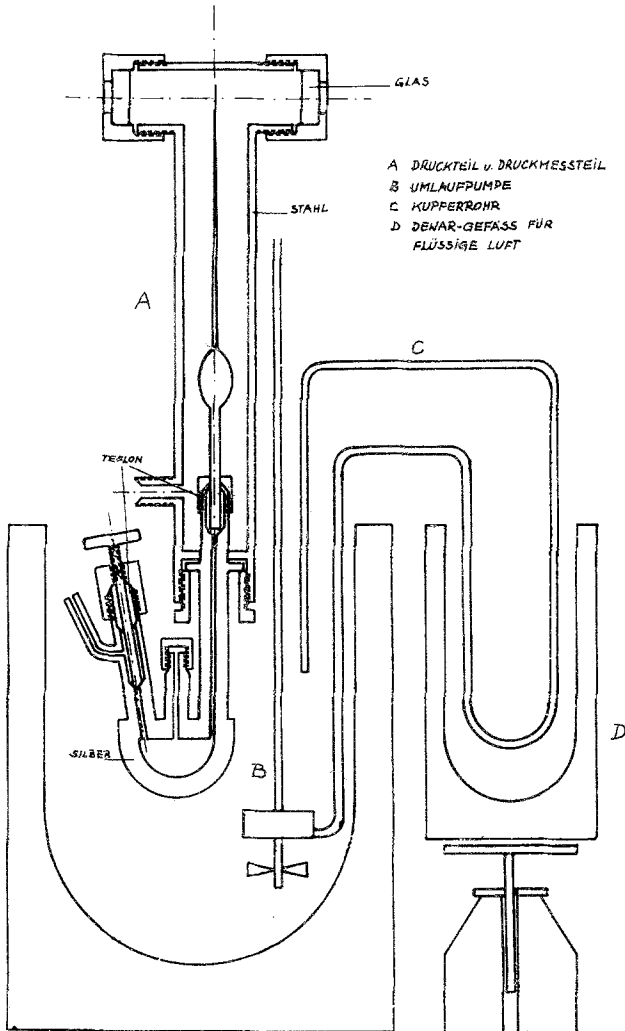


Abb. 2. Druck- und Meßteil der Apparatur

entsprechend der Integration der *Clausius-Clapeyronschen* Gleichung (unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie) ausgewertet, wobei für je 3 Messungen eine neue Füllung mit Chlordioxid verwendet wurde. Die Ergebnisse sind aus Abb. 3 ersichtlich.

Der mittlere Fehler der berechneten Geraden

$$\log p = 7,7427 - \frac{1375,1}{T} \quad (\text{Torr})$$

beträgt für den Dampfdruck  $p \pm p \cdot 0,2$  bis  $\pm p \cdot 0,3\%$ . Der Dampfdruck des Chlordioxids bei  $0^\circ$  wurde durch Mittelwertbildung von 20 einzelnen Meßwerten zu  $508 \pm 1$  Torr (mittlerer Fehler des Mittelwertes) bzw. aus der berechneten Dampfdruckgleichung zu  $512 \pm 2$  Torr gefunden. Das Mittel daraus und damit der wahrscheinlichste Wert dürfte  $510 \pm 2$  Torr sein.

Die gefundenen Werte sind in Tab. 2 zusammengestellt und mit den Literaturwerten verglichen.

Tabelle 2

ClO <sub>2</sub>	
vorliegende Arbeit	Andere Autoren
$\log (p \pm p \cdot 0,3\%) = 7,7427 - 1,2751 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T}$	
$p_{0^\circ} = 510 \pm 2$ Torr	490 <i>King</i> u. <i>Partington</i>
$L = 6290 \pm 100$ cal/Mol	6520 <i>King</i> u. <i>Partington</i>
$T_s = 9,7 \pm 0,3^\circ$ C	siehe Tab. 1
<i>Troutonscher Koeffizient</i>	
$\frac{L}{T_s} = 22,23$	23 <i>King</i> u. <i>Partington</i>
nach <i>Nernst</i> $8,5 \log T_s = 20,83$	20,85 <i>King</i> u. <i>Partington</i>
$9,5 \log T_s - 0,007 T_s = 21,3$	21,3 <i>King</i> u. <i>Partington</i>
nach <i>v. Wartenberg</i> $7,4 \log T_s + 1,985 = 20,14$	20,2 <i>King</i> u. <i>Partington</i>
nach <i>Kistiackowsky</i> $8,75 + 4,751 \log T_s = 19,95$	—

Die von uns ermittelten Werte der Dampfdruckkurve fügen sich bis zu den tiefsten untersuchten Temperaturen sehr gut in die lineare Beziehung. Die Werte von *King* und *Partington*<sup>9</sup> zeigen jedoch bei tiefen Temperaturen steigende Abweichungen zu niederen Werten, die (bei Annäherung an den Schmelzpunkt) durch den steigenden Einfluß von Verunreinigungen (Lichtzersetzung?) erklärbar wären.

Aus der von *Pebal* und *Schacherl*<sup>9</sup> angegebenen Gasdichte für ClO<sub>2</sub> ( $d = 2,3894$  bei  $10,7^\circ$  C und  $718,5$  Torr, bez. auf Luft unter denselben Bedingungen) errechnet sich das Molvolumen zu  $21,79$  l, wobei die Reduk-

<sup>9</sup> *L. Pebal* und *G. Schacherl*, Ann. Chem. **213**, 113 (1882).

tion auf Normalbedingungen nach dem idealen Gasgesetz vorgenommen wurde. Der für normale, nicht assoziierte Flüssigkeiten geltende Wert der *Troutonschen* Konstanten rechtfertigt diese Näherung.

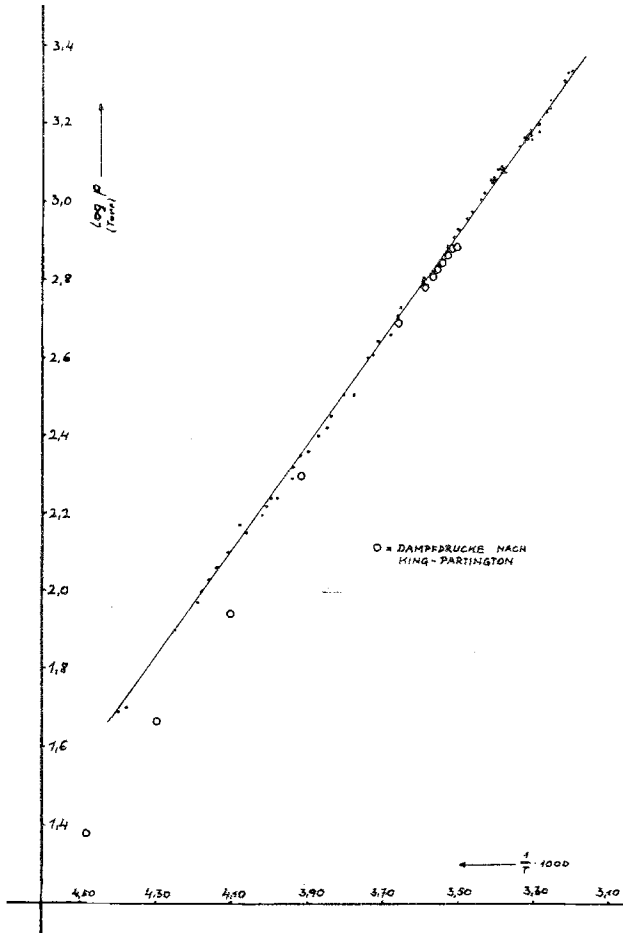


Abb. 3. Dampfdruckkurven des Chlordioxids  
 • Eigene Messungen      ○ King und Partington

Führt man die Berechnung des kritischen Druckes nach *Meissner* und *Redding*<sup>10</sup> durch, so erhält man nach

$$T_K = 1,41 \cdot T_s + 66 \tag{1}$$

den Wert 465° K.

<sup>10</sup> H. P. Meissner und E. M. Redding, Ind. Engng. Chem. 34, 521 (1942).

Damit läßt sich der kritische Druck aus der von *Van der Waals* angegebenen Näherungsformel<sup>11</sup>

$$\log p_K - \log p = \alpha \left( \frac{T_K}{T} - 1 \right) \quad (2)$$

berechnen, wobei man für die Konstante  $\alpha$  den Wert 3 einsetzt. Der kritische Druck errechnet sich zu etwa 85 Atm. Mit diesem Wert läßt sich der zweite Virialkoeffizient  $B$  der Zustandsgleichung für reale Gase

$$v = \frac{RT}{p} + B \quad (3)$$

$$B = 0,125 \frac{RT_K}{p_K} - 0,422 \frac{RT_K^2}{p_K \cdot T} = -0,264 \text{ l } (T = 273,2^\circ \text{ K}) \quad (4)$$

und damit erhält man aus Formel (3) das Molvolumen 22,15 l, während die von *Berthelot* angegebene Formel

$$B = 0,0686 \frac{RT_K}{p_K} - 0,4116 \frac{RT_K^3}{p_K T^2} \quad (5)$$

für  $T = 273^\circ$  den Wert  $B = -0,614 \text{ l}$  und damit ein dem experimentellen Wert am besten angenähertes Molvolumen von 21,8 l ergibt.

Es ist uns ein Bedürfnis, der Degussa-Frankfurt/Main und der Food Mashinery and Chemical-Corporation, Princeton, für die Unterstützung dieser Arbeit zu danken.

<sup>11</sup> *Van der Waals*, Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, Leipzig 1930.