

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

I. Beitrag zur Aufklärung des Schwefelsäurekontaktprozesses

Plüddemann, Werner

1907

4. Zersetzungsspannungen verschiedener Sulfate

[urn:nbn:de:bsz:31-274354](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-274354)

4. Zersetzungsspannungen verschiedener Sulfate.

Es wurden nach der eben beschriebenen Methode zunächst die Sulfate der Metalloxyde zersetzt, deren katalytische Wirksamkeit studiert war. Es sind dies die Sulfate von Eisen, Aluminium, Chrom, Kupfer, Cer, Thor und Titan. Die Tension des Ferrisulfats ist bereits besprochen worden.

a) Aluminiumsulfat.

Zur Darstellung des benötigten wasserfreien Aluminiumsulfats wurde das käufliche Salz unter Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe im elektrischen Ofen auf 250—280° längere Zeit erhitzt. Die Substanz war frei von Chlor und Alkali.

Die Analysen wurden durch Lösen des Sulfats in Wasser, Fällen der Schwefelsäure mit Bariumchlorid, des Aluminiums mit Ammoniak ausgeführt, oder einfacher durch Erhitzen des Sulfats vor dem Gebläse und Zurückwiegen des entstandenen Oxyds. Verschiedene Proben zeigten folgende Zusammensetzung:

Gefunden:	1.	2.	3.	Ber. für $Al_2O_3 \cdot 3SO_3$.
1. % Al_2O_3	29,56	—	—	29,83
» SO_3	70,68	70,15	69,9	70,2.

	I		II		III		IV		V	
	θ	P	θ	P	θ	P	θ	P	θ	P
570	—	—	572	28	—	—	—	—	—	—
580	—	—	585	30	—	—	—	—	—	—
590	—	—	595	34	—	—	—	—	—	—
600	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
610	610	44	—	—	—	—	—	—	—	—
620	621	51	—	—	—	—	—	—	—	—
630	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
640	642	66	—	—	—	—	—	—	—	—
650	—	—	—	—	—	—	—	—	646	73
660	657	81	666	89	—	—	—	—	—	—
670	674	103	—	—	667	91	—	—	—	—
680	—	—	686	131	—	—	—	—	681	120
690	693	150	—	—	—	—	—	—	—	—
700	668	165	—	—	—	—	—	—	702	180
710	708	202	—	—	—	—	—	—	—	—
720	715	231	—	—	720	261	—	—	—	—
730	721	268	—	—	731	356	—	—	—	—
740	—	—	—	—	740	476	745	586	742	480
750	—	—	—	—	—	—	748	692	—	—

Die Zersetzungswerte sind in vorstehender Tabelle eingetragen und zwar nach den einzelnen Versuchen geordnet, welche mit verschiedener Substanzmenge zu verschiedenen Zeiten erhalten wurden. Die letzte Spalte (V) enthält Kontrollversuche mit dem kleinen Luftpuffer. Die Werte sind graphisch in dem Diagramm 4 Kurve 4 auf Seite 51 eingetragen.

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 Sulfats gemessen. Die Analyse des verwendeten Sulfats hatte einen SO_3 -Gehalt von nur 23 % ergeben, dem die Formel $5 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SO}_3$ zukommen würde.

Die Drucke waren folgende:

θ	= 660	710	725	731
P	= 83	200	298	350.

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

b) Chromsulfat.

Das von Merck bezogene »wasserfreie neutrale Chromsulfat in lamellis« entspricht keineswegs der Formel $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$; Füllen des Chroms mit Ammoniak, der Schwefelsäure mit Bariumchlorid ergab:

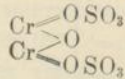
	1	2
Cr_2O_3 :	31,9	32,1.
SO_3 :	37,6	37,92.

Da Alkali in einem Abdampfückstände nur in geringen Spuren gefunden wurde, die quantitativ nicht zu bestimmen waren, wurde die Gewichts Differenz als Wasser in Rechnung gesetzt. Das Merck'sche Chromsulfat in lamellis entsprach alsdann der Formel: $4\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SO}_3 \cdot 33\text{H}_2\text{O}$, für die Cr_2O_3 :31,6 %, SO_3 :37,6 % berechnet wurde.

Die im Kohlensäurestrom bei 280° entwässerte Substanz ergab an Chromoxyd beim scharfen Glühen vor dem Gebläse und an SO_3 als Bariumsulfat:

	1	2
Cr_2O_3 :	49,2	49,0.
SO_3 :	51,0	50,85.

Die Werte stimmen mit der Formel $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ überein, für welche Cr_2O_3 :48,8 %, SO_3 :51,2 % berechnet wurden. Das erhaltene Salz war somit wasserfreies, basisches Chromsulfat der Konstitution,



entsprechend.

Über die Herstellung des wasserfreien, normalen Chromsulfates finden sich folgende Angaben.

Schrötter¹⁾ will das normale Chromsulfat als ein pfirsichfarbenes Pulver erhalten haben, wenn er Chromhydroxyd mit konzentrierter Schwefelsäure abrauchte. Die entstehende Verbindung wird jedoch von Traube²⁾ als ein saures Sulfat des Chromoxyds angesprochen. Etard³⁾ hat dann gezeigt, daß beide Verbindungen neben einander entstehen. Loewel⁴⁾ erhält aus salpetersaurem Chromoxyd durch Versetzen mit Schwefelsäure und Fällen mit Weingeist eine violette Modifikation des Chromsulfates, die jedoch ebenso wenig wasserfrei ist, wie ein von Traube⁵⁾ erhaltenes Salz, welches durch Lösen von Chromsäure in Schwefelsäure und reduzierendes Fällen der Lösung mit Alkohol entsteht. Da diese Reaktion bekanntlich sehr heftig verläuft, so wurde die Methode von mir so modifiziert, daß nicht Alkohol zu Chromschwefelsäure, sondern Chromsäure in Alkylschwefelsäure unter Kühlung gegeben wurde. Will man nun aber zur Herstellung des wasserfreien Salzes aus absolutem Alkohol mit konzentrierter Schwefelsäure das Salz erzeugen, so erhält man keine Krystallisation, nur eine tief graugrüne Lösung. Beim Verdünnen mit 96-prozentigem Alkohol aber fallen dann feine Kryställchen aus, die jedoch noch wechselnde Wassermengen enthalten und beim Entwässern zum Teil in das basische Sulfat übergehen. Ihre Farbe schwankte zwischen hellgrün und grauviolett und war fast bei jedem Versuch von anderer Nüance.

Zur Darstellung verfuhr ich so, daß die berechnete Menge von CrO_3 in ganz wenig Wasser gelöst und in eine gekühlte Mischung von gleichen Teilen absoluten Alkohols und konzentrierter Schwefelsäure gegeben wurde. Die braune Mischung wurde in gewöhnlichen Alkohol gegossen, aus welchem teils sofort, teils nach längerem Stehen Kryställchen ausfielen. Sie wurden an der Nutsche abgesaugt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und im Vakuum-exsiccator über Kali getrocknet. Die Analysen verschiedener Proben ergaben an flüchtiger Substanz ($\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$)

für ein violettrotes Pulver	. 77,8 ⁰ / ₀
» » graugrünes »	. . 77,25 ⁰ / ₀
» » hellvioletttes Blättchen	77,0 ⁰ / ₀ .

Die Substanzen waren stets wasserhaltig. Diese letzten Blättchen, von denen nur einmal eine geringe Menge erhalten wurde, wurden analysiert durch

¹⁾ Pogg. Ann. **53**, 513 (1841).

²⁾ Ann. Chem. Pharm. **71**, 92 (1849).

³⁾ Bull. soc. chim. (2) **31**, 200 (1904).

⁴⁾ Ann. Chim. phys. (3) **14**, 239 (1845).

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. **66**, 168 (1848).

Bestimmen des Chromoxyds als Glührückstand, der Schwefelsäure durch Fällen mit Bariumchlorid. Diese Substanz enthielt

23,4% Cr_2O_3 und 37,1% SO_3

entsprach also der Formel: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

Ber. Cr_2O_3 23,65, SO_3 37,3%.

Das Sulfat gab jedoch im Kohlensäurestrom bei 280° sein Wasser nicht vollständig ab, denn die entwässerte Substanz enthielt nur 37,0% Cr_2O_3 statt der 38,7% des normalen, wasserfreien Salzes. Eine vierte Probe, graugrüne Kryställchen, gab nach dem Entwässern sogar nur 33,3% Cr_2O_3 , enthielt also noch mehr Wasser. Ein höheres Erhitzen der Substanzen zwecks Entwässern derselben schien ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen nicht angebracht. Die grau violetten Kryställchen gehen beim längeren Stehen an der Luft in eine grüne, zerfließliche Masse über. Beim Entwässern hinterbleibt ein basisches Sulfat der Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$, das durch Hydrolyse aus dem normalen Salz entstanden ist.

Gef. SO_3 51,7.

Ber. SO_3 51,3.

Infolge der Unbeständigkeit des wasserfreien, normalen Sulfats wurde auf seine Tensionsbestimmung verzichtet, zu welcher vielmehr das entwässerte, käufliche, basische Chromsulfat benutzt wurde, dem die Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ zukommt.

Das Sulfat zersetzt sich schnell mit sehr steiler Kurve. (Diagramm 6, Kurve 1). Die Drucke sind folgende:

	I		II	
	θ	P	θ	P
300	—	—	—	—
310	—	—	312	21
320	—	—	325	48
330	—	—	335	78
340	—	—	340	91
350	—	—	350	118
360	—	—	362	154
370	372	191	—	—
380	—	—	—	—
390	—	—	389	294
400	400	403	—	—
410	410	542	—	—
420	415	617	—	—

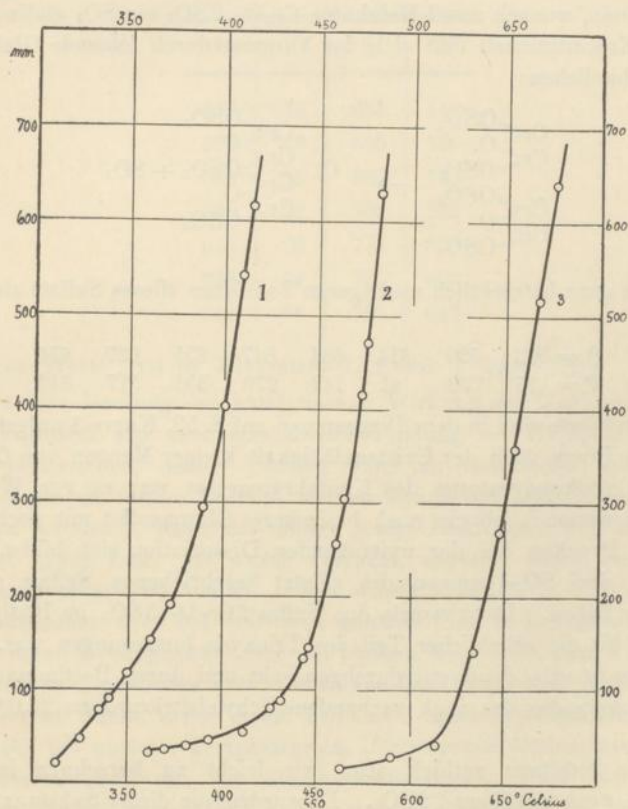
Diagramm 6.

Gesamtensionen von

1: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ 2: $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$ 3: $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$.

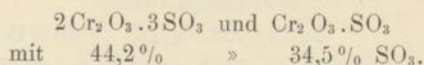
Die Abscissen oben und unten an der linken Seite gelten für Kurven 1 und 2.

» » » » » » » rechten » » » Kurve 3.

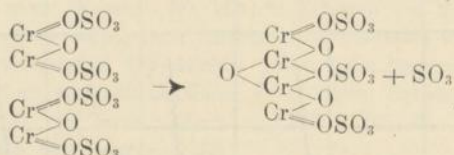


Es wurde die Frage untersucht, ob bei der Zersetzung des basischen Sulfats sich direkt Cr_2O_3 bildet oder ein noch basischeres Sulfat mit eigener Tension als Zwischenprodukt, zum Unterschied von Eisen- und Aluminiumsulfat. Der SO_3 -Gehalt des bis zur Konstanz auf 430° erhitzten und stark zersetzten Chromsulfats ließ ein solches basisches Sulfat vermuten. Dazu waren die Tensionen eines Chromsulfats zu messen, das aus dem Sulfat $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ durch Erhitzen im Platintiegel im elektrischen Tiegelofen auf 450 – 460° bis zur Gewichtskonstanz gewonnen wurde. Es enthielt alsdann noch $44,4\%$ SO_3 , wie

der Glühverlust ergab. Die nächsten Zersetzungsprodukte des basischen $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ sind:



Das Analysenergebnis stimmt mit dem Wert für $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ gut überein, wonach aus 2 Molekülen $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ ein SO_3 abdissoziiert war. Konstitutionell läßt sich der Vorgang durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Die ganz beträchtlich niedrigeren Tensionen dieses Sulfats sind folgende:

$\theta = 563$	590	614	634	647	655	667	676
$P = 16$	39	41	142	270	358	517	642.

Die Werte sind in dem Diagramm 6 auf S. 59, Kurve 3 aufgetragen. Für die Frage nach der Existenzfähigkeit kleiner Mengen von Cr-Sulfat in Oxydkatalysatoren des Kontaktprozesses war es von Wichtigkeit, zu wissen¹⁾, ob ein noch basischeres Chromsulfat mit noch niedrigeren Drucken bei der weitgehenden Dissoziation sich bildet, oder ob die drei SO_3 -Gruppen des zuletzt beschriebenen Sulfats gleiche Tension haben. Dazu wurde das Sulfat $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ im Platintiegel erhitzt, bis ein erheblicher Teil des Trioxyds fortgegangen war. Die Substanz wurde dann gut durchgemischt und durch Bestimmung des Glührückstandes das noch vorhandene Schwefeltrioxyd zu 24,0% bestimmt.

Die Substanz enthielt also, wie leicht zu berechnen ist, auf $7\text{Cr}_2\text{O}_3$ noch annähernd 2SO_3 . Es wurden von dieser Substanz einige Zersetzungsdrucke gemessen und folgende Werte gefunden:

$\theta = 592$	604	635	655
$P = 30$	36	142	356.

Die Ergebnisse 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 existenzfähig, und die an dem Sulfat $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ gemessenen Tensionen sind die Minimaltensionen des SO_3 im Chromsulfat, oder die 3 SO_3 -Gruppen in diesem Sulfat haben die gleiche Tension.

¹⁾ P. Wöhler, Diss. Karlsruhe, 1907.

e) Kupfersulfat.

Das wasserfreie, normale Kupfersulfat wurde durch Erhitzen von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ im Tiegelofen auf 280° bis zum konstanten Gewicht dargestellt. Da das Ausgangsmaterial chemisch rein war, konnte von einer Analyse abgesehen werden. Die Tensionen des Sulfats waren folgende:

θ	P	θ	P
546	43	655	110
576	49	665	130
588	55	680	165
600	62	700	233
615	70	714	324
628	82	725	460
642	98	730	647

Die Werte sind im Diagramm 7, Kurve 1 eingetragen.

Für die Deutung der katalytischen Wirkung des Kupferoxyds im Kontaktprozeß war auch eine Zwischenbildung von Kupferoxydulsulfat heranzuziehen, dessen Tension dann zu bestimmen war. Das Cu_2SO_4 ist in festem Zustand auf nassem Wege bisher noch nicht erhalten worden¹⁾, jedenfalls infolge seiner Löslichkeit und Empfindlichkeit gegen Luft. Es wurde versucht, dasselbe durch Reduktion aus Kupfersulfat herzustellen. Dazu wurde über CuSO_4 4—5 Stunden im elektrischen Ofen bei 800° SO_2 geleitet. Es resultierte eine Substanz, deren Heterogenität schon mit bloßem Auge erkennbar war. Sie bestand aus dunkelroten Partikelchen von Cu_2O und einer gelbbraunen, sehr harten Masse, sowie einem Teil CuO . Zwei Wiederholungen des Versuchs bei niedrigerer Temperatur ca. 750° ergaben ähnlich aussehende Substanzen. Analysen von Durchschnittsproben, sowie von ausgesuchten Stücken entsprachen keiner einfachen Formel eines möglichen Sulfats, ließen vielmehr die resultierten Produkte als Gemische erkennen, in denen jedoch Cu_2SO_4 nicht enthalten sein konnte, da stets die Summe bestimmten $\text{CuO} + \text{SO}_3$ 100%₀ ergab.

Zur Feststellung der Zwischensulfate, welche bei der Dissoziation des CuSO_4 auftreten, insbesondere desjenigen mit den niedrigsten Zersetzungsdrukken, wurde die Dissoziationskurve des Roucherschen²⁾ Sulfats $2\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$ bestimmt, das er »bei Rotglut aus $\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$ erhält«.

¹⁾ Joannis, Compt. rend. **125**, 948 [1897].

²⁾ Journ. de Pharmacie et de Chimie [3] **37**, 294 [1848].

Zur Darstellung desselben erhitzt man zweckmäßig wasserfreies Kupfersulfat bei 620° im Tiegelofen bis zum konstanten Gewicht und leitet langsam Kohlensäure darüber, um jeweils das Trioxyd fortzunehmen.

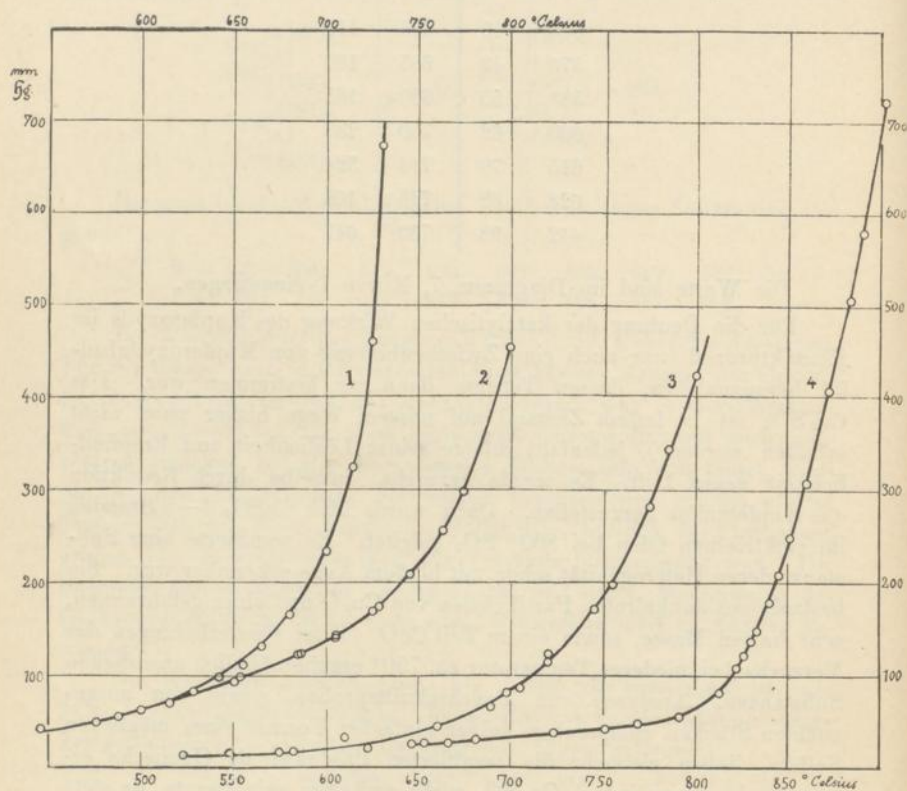
Diagramm 7.

Gesamtensionen von

1: $\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$ 2: $2\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$ 3: $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$ 4: $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$.

Die Abscissen oben gelten für die Kurven 1 und 2.

» » unten » » » 3 » 4.



Nach 48 Stunden war bei 5 g Substanz Gewichtskonstanz eingetreten. Das Sulfat hatte eine einheitliche, gelbbraune Farbe angenommen, die Analyse geschah auch hier durch starkes Glühen vor dem Gebläse. Es enthielt 33,25% SO_3 (ber. 33,45% für $2\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$).

Die Drucke sind folgende (Diagramm 7 auf S. 62, Kurve 2.)

$\theta = 650 \quad 685 \quad 705 \quad 725 \quad 763 \quad 800$

$P = 92 \quad 122 \quad 142 \quad 168 \quad 256 \quad 454.$

Um zu prüfen, ob bei weiterer Zersetzung sich Zwischenprodukte noch niedriger Tension bilden, wurde das gelbbraune Sulfat 3×24 Stdn.

im Tiegelofen auf 720° erhitzt. Die Analyse dieses übrigens schon mit bloßem Auge als Gemisch erkennbaren, »basischen Sulfats« ergab einen SO_3 -Gehalt von nur noch 11,85%. Die Zusammensetzung entspricht also einem Sulfat, das auf 1SO_3 ungefähr 7CuO enthalten würde. Seine Tensionen waren folgende:

$\theta =$	600	653	686	705	728	745	775	895
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, denn die Drucke entsprechen den oben für $2\text{CuO} \cdot 1\text{SO}_3$ gefundenen Werten, wie aus deren Lage in der Druckkurve (Diagramm 7, Kurve 2) hervorgeht.

d) Cersulfat.

1. Cerisulfat. Das Cerisulfat wurde aus chemisch reinem CeO_2 dargestellt durch Behandeln desselben mit konzentrierter Schwefelsäure bei etwa 300° ¹⁾. Das rein goldgelbe Cerisulfat wurde mit Eisessig ausgewaschen und im Vakuumexsiccator über Kali und Natronkalk getrocknet. Das CeO_2 wurde durch Schmelzen des käuflichen, chemisch reinen Cerosulfats mit Soda und Pottasche gewonnen, gutes Auswaschen und Glühen des entstandenen Dioxyds. Da das Ausgangsmaterial chemisch rein war, konnten die Analysen auch hier durch Glühen des Sulfats vor dem Gebläse ausgeführt werden. Verschiedene hergestellte Proben ergaben folgende Werte:

Gef. SO_3 : 48,11, 48,31, 48,0, 48,14.

Ber. für $\text{CeO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$: 48,0.

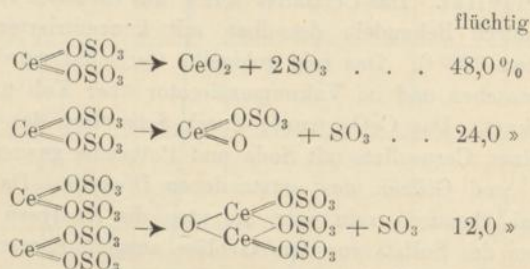
Von diesem Sulfat wurden zunächst die Tensionen gemessen und folgende Werte gefunden:

I		II	
θ	P	θ	P
361	33	—	—
369	37	—	—
381	41	—	—
393	47	—	—
411	56	426	82
431	89	443	134
446	144	464	305
460	257	476	471
473	416	482	630

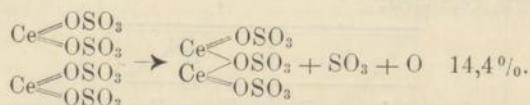
¹⁾ Meyer und Aufrecht, Ber. d. D. Chem. Ges. 37, I, 145 [1904].

Die Werte sind in das Diagramm 6 auf S. 59, Kurve 2 eingetragen.

Das Sulfat hat also bei 500° bereits den Druck von 1 Atmosphäre. Um nun die Zusammensetzung des Zersetzungsprodukts von Cerisulfat kennen zu lernen, wurden 0,3866 g Cerisulfat auf 510° im Tiegelofen bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Diese trat nach 36 Stdn. ein, es zeigte sich eine Gewichtsabnahme von 0,0564 g, entsprechend 14,59% flüchtiger Bestandteile. Die Wiederholung des Versuchs bei 600° ergab von 0,5719 g Cerisulfat eine Gewichtsabnahme von 0,0849 g bei Gewichtskonstanz nach 18 Stunden, entsprechend 14,7% flüchtiger Substanz. Die Zersetzung kann theoretisch in folgenden verschiedenen Richtungen verlaufen, wobei der damit verbundene Gewichtsverlust zum Vergleich mit dem beobachteten angefügt ist.



Die gefundene prozentuale Gewichtsabnahme (14,65) entspricht also keiner dieser Gleichungen, dagegen stimmt sie mit der folgenden recht gut überein.



Zur Bestimmung der Sauerstoffmenge in den Zersetzungsprodukten wurde die Substanz im Schiffchen im elektrischen Röhrenofen unter langsamem Durchleiten von Kohlensäure auf 500° erhitzt. Die Zersetzungsgase wurden über Kali aufgefangen, welches CO₂, SO₃ und SO₂ aufnimmt; das angesammelte Gas wurde durch Absorption mit Pyrogallol als O₂ nachgewiesen.

Angew. Subst.: 0,6692 g Cerisulfat.

Durch Absorption mit Pyrogallol 9,2 ccm O₂ unter Normalbedingungen entsprechend 2,0 Gew. % O₂.

ber. für $2\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 = \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_3 + \text{O}$: 2,4% O₂.

Hierbei wurde eine eventuelle Dissoziation des SO_3 nicht in Betracht gezogen, da dieselbe ohne Katalysator nur minimal ist und eine kleine Rechnung ergibt, daß bei 500° die Dissoziation selbst bis zum Gleichgewicht das Resultat im Maximum nur zu $3,2\%$ des gefundenen Wertes beeinflussen würde, d. h. nur $0,06\%$ des Analysenergebnisses entsprechen, also bedeutungslos ist. Das zurückgewogene Schiffchen zeigte eine Gewichtsabnahme von

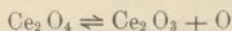
$$0,0987 \text{ g} = 14,71\%.$$

$$\text{ber. für } (\text{SO}_3 + \text{O}) = 14,4\%.$$

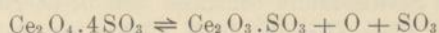
Zur Bestimmung von SO_3 und CeO_2 im Glührückstand wurde das in Wasser schwer lösliche Cerosulfat¹⁾ mit Soda und Pottasche aufgeschlossen, CeO_2 abfiltriert, mit Salzsäure und heißem Wasser gut gewaschen und im Filtrat nach dem Ansäuern die Schwefelsäure als Baryt gefällt und gewogen.

	1.	2.	Ber. für $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$:
% Ce_2O_3	58,37,	57,84	37,92.
% SO_3	42,18,	41,98	42,08.

Es geht also das Cerosulfat beim Erhitzen unter Entwicklung von Sauerstoff in Cerosulfat über, d. h. das Salz des äußerst beständigen, höheren Oxyds $-\text{CeO}_2-$ in das des leicht oxydierbaren, niederen $-\text{Ce}_2\text{O}_3-$, dessen Existenz nach den neueren Untersuchungen von Meyer und Sterba²⁾ in Frage gestellt ist. Der Sauerstoffdruck des Oxydsystems



ist daher anscheinend bei seinem Übergang in das Sulfatsystem



gestiegen; der Energieumsatz für die Sauerstoffbindung also vermindert worden, so daß die vierte SO_3 -Gruppe endoenergetisch, $\text{O} + \text{SO}_3$ daher weniger exoenergetisch gebunden ist.

2. Cerosulfat. Benutzt wurde zur Tensionsbestimmung das aus Cerosulfat hergestellte und analysierte Sulfat. Es zeigte folgende Drucke:

¹⁾ Koppel, Ztschr. für anorgan. Chem. **41**, 377 [1904]; Abegg, Handb. d. anorgan. Chem. III, 1, 201.

²⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **37**, 378 [1903]; Ann. Chim. Phys. [8] 2, 139 [1904]; Abegg, Handb. d. anorgan. Chem. III, 1, 198.

I		II	
θ	P	θ	P
646	25	—	—
666	26	—	—
681	30	—	—
723	38	—	—
751	43	—	—
768	48	—	—
791	55	—	—
813	81	—	—
826	122	822	108
850	137	833	148
840	179	—	—
845	208	851	249
—	—	861	308
—	—	873	408
—	—	884	506
—	—	891	580
—	—	903	723

Die Drucke sind in das Diagramm 7 auf S. 62, Kurve 4 eingetragen.

e) Thorsulfat.

Darstellung des Sulfats: Chemisch reines Thornitrat wurde in der Hitze mit Schwefelsäure behandelt und die überschüssige Säure abgeraucht. Die Analyse wurde durch Glühen des Sulfates vor dem Gebläse und Zurückwägen des Oxyds ausgeführt.

Gef. $\%$ SO_3 37,6.

Ber. für $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$. $\%$ SO_3 37,5.

Von diesem Sulfat wurde die Druckkurve 3 im Diagramm 7 auf S. 62 aus folgenden Werten erhalten:

$\theta = 575$ 610 660 698 720 755 785.

P = 16 32 44 80 144 198 344.

Da die Kenntnis der Drucke eines Thorsulfats mit möglichst geringen SO_3 -Drucken für die Beurteilung der Oxydkontaktwirkung erforderlich war, wurde zur Herstellung solchen Präparats das benutzte Sulfat zum Teil zersetzt. Der Rückstand wurde gut durchgemischt, und zur Analyse durch scharfes Glühen das SO_3 ausgetrieben.

Gef. $\% \text{SO}_3$ 22,8.
 Ber. für $\text{ThO}_2 \cdot \text{SO}_3$. $\% \text{SO}_3$ 23,1.

Die Gesamtdrucke dieses Zersetzungsprodukts sind folgende:

$\theta = 523 \quad 548 \quad 583 \quad 623 \quad 653 \quad 689 \quad 705 \quad 725 \quad 745 \quad 775 \quad 800$
 $P = 14 \quad 15 \quad 19 \quad 20 \quad 26 \quad 65 \quad 86 \quad 123 \quad 172 \quad 282 \quad 425.$

Die Werte sind identisch mit den am normalem Sulfat gefundenen, wie aus der graphischen Auftragung deutlich hervorgeht (Diagramm 7 Kurve 3 auf S. 62). Es ist mithin ein basisches Thorsulfat der gedachten Zusammensetzung bei der Versuchstemperatur nicht existenzfähig und die beiden SO_3 -Gruppen des normalen Sulfats haben die gleiche Tension.

f) Titansulfat.

Für die Beurteilung einer Sulfatbildung bei der Kontaktwirkung von Titandioxyd kommen nur Sulfate des vierwertigen Titans in Betracht, da weder Sesquioxyd noch Sesquioxydsulfat auch bei längerem Glühen von TiO_2 im SO_2 -Strom entstand.

Darstellung des Sulfates. Reines TiO_2 wurde in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die überschüssige Schwefelsäure abgeraucht. Das so erhaltene Produkt ist nach Blondel¹⁾ basisches Titansulfat $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$. Da das käufliche Titandioxyd stets eisenhaltig ist, wurde es zur Herstellung reinen Oxyds durch Fällen des Titans mit Natriumacetat in einer schwefelwasserstoffhaltigen Lösung vom Eisen befreit, sodann konnte die Analyse des Sulfats durch scharfes Glühen vor dem Gebläse ausgeführt werden.

Gef. $\% \text{SO}_3$ 50,5.
 Ber. für $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$. $\% \text{SO}_3$ 50,0.

Die Zersetzungsdrucke dieses Sulfats sind folgende:

$\theta = 468 \quad 490 \quad 530 \quad 550 \quad 560 \quad 570 \quad 580$
 $P = 13 \quad 14 \quad 28 \quad 85 \quad 238 \quad 448 \text{ über } 1 \text{ Atm.}$

Die Drucke sind in das Diagramm 4 Kurve 1 auf S. 51 eingetragen.

Zur Beurteilung der Frage, ob diese Drucke die niedrigsten zu erhaltenden Zersetzungsdrucke des Titansulfats sind, wurde das Sulfat durch Erhitzen vor dem Gebläse teilweise zersetzt und das Produkt durch vollständiges Zersetzen analysiert. Der SO_3 -Gehalt, 29 $\%$, war etwas geringer als der von $2\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$, für das 33,35 $\%$ SO_3 sich ergibt.

Seine Tensionen waren:

$\theta = 524 \quad 574 \quad 580 \quad 590 \quad 600 \quad 610$
 $P = 15 \quad 60 \quad 86 \quad 214 \quad 394 \quad 592$

¹⁾ Bullet. (3) 21, 262 [1899]; Ref. Ch. C. 99, I, 918.

Die Drucke liegen niedriger, als die zuerst gefundenen, wie das Diagramm 4 Kurve 2 S. 51 zeigt. Es ist danach also ein noch basischeres Sulfat existenzfähig als $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$. Zur Feststellung, ob dieses das Sulfat $2\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$, oder ein Sulfat von noch geringerem SO_3 -Gehalt war, wurde es zersetzt, bis es nur noch 11,4 % SO_3 enthielt, seine Zusammensetzung also ungefähr einem Sulfat $7\text{TiO}_2 \cdot 1\text{SO}_3$ entsprach. Das Zersetzungsprodukt zeigte die gleichen Drucke wie das $2\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$.

θ	= 545	560	582	595
P	= 24	38	92	300

Diese an sich wenig bedeutsame Erscheinung gewinnt an Interesse als Beitrag zur Kenntnis der Titansulfate, besonders ihres Vorkommens in der Bisulfatschmelze, die in neuester Zeit von Faber¹⁾ anlässlich einer Arbeit über »Die kolorimetrische Bestimmung des Titans und ihrer Anwendbarkeit neben Eisen« näher untersucht wurden. Faber erhält bei langsamem Abrauchen von SO_3 aus einem seiner Meinung nach 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 erhitzte nämlich das Titansulfat im offenen Tiegel eine Zeitlang auf konstante Temperatur und stellte durch Gewichts-differenz das Verhältnis von $\text{TiO}_2 : \text{SO}_3$ bei derselben Temperatur jeweils fest. Auf diese Weise kann man natürlich, eine genügend lange Erhitzungsdauer vorausgesetzt, bei beliebiger Temperatur ein Glühprodukt jeder beliebigen Zusammensetzung darstellen, ohne damit einen Beweis für die Einheitlichkeit desselben zu erbringen. Verfasser hält seine Produkte vielleicht selbst nicht für einheitlich, seine Ausführungen lassen aber nichts darüber erkennen.

Einen höheren SO_3 -Gehalt als der Formel $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$ entspricht, konnte ich im Gegensatz zu Faber durch vorsichtiges Abrauchen von TiO_2 mit H_2SO_4 nicht erhalten, ebenso wenig wie Rosenheim und Schütte²⁾ das ihnen von Faber zugesprochene normale Sulfat $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$ dargestellt haben. Blondel 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 SO_3 -Gehaltes, als

¹⁾ Chem.-Ztg. **31**, 263 [1907].

²⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. **26**, 239 [1901].

$2\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$ besitzt, krystallwasserhaltig existieren, die Blondel aus wäßrigen Lösungen hergestellt hat, während meine Versuche dartun, daß das wasserfreie Sulfat $2\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$ die niedrigsten Sulfatdrucke des Titanoxyds zeigt.

5. Zusammenstellung der Gesamttensionen der zersetzten Sulfate:

θ	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$	$2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$	$\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$	$2\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$	$\text{CeO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$	$\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$	$\text{ThO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$	$\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$	$2\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$	$\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3$
300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
325	—	—	48	—	—	—	—	—	—	—	—	—
350	—	—	118	—	—	—	—	—	—	—	—	—
375	—	—	203	—	—	—	38	—	—	—	—	—
400	—	—	403	—	—	—	51	—	—	—	—	—
425	—	—	—	—	—	—	80	—	—	—	—	—
450	—	—	—	—	—	—	175	—	—	—	—	—
475	—	—	—	—	—	—	468	—	—	—	—	—
500	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	5	—
525	—	—	—	—	—	—	—	—	—	93	14	—
550	—	—	—	—	43	43	—	—	—	600	31	—
575	35	27	—	21	51	51	—	—	—	—	67	—
600	54	37	—	35	62	62	—	—	14	—	394	—
625	91	52	—	87	81	76	—	—	25	—	—	—
650	148	73	—	305	107	92	—	25	38	—	—	—
675	254	107	—	630	155	113	—	29	57	—	—	5
700	560	174	—	—	233	136	—	33	83	—	—	14
725	—	500	—	—	490	168	—	38	124	—	—	30
750	—	(760)	—	—	—	218	—	42	187	—	—	61
775	—	—	—	—	—	298	—	49	282	—	—	112
800	—	—	—	—	—	454	—	66	424	—	—	189
825	—	—	—	—	—	—	—	122	—	—	—	—
850	—	—	—	—	—	—	—	240	—	—	—	—
875	—	—	—	—	—	—	—	436	—	—	—	—
900	—	—	—	—	—	—	—	688	—	—	—	—