

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

I. Beitrag zur Aufklärung des Schwefelsäurekontaktprozesses

Plüddemann, Werner

1907

II. Eine neue Methode zur Tensionsbestimmung von Sulfaten

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

II. Eine neue Methode
zur Tensionsbestimmung von
Sulfaten.

Inhalt.

	Seite
1. Einleitung	45
2. Beschreibung der Apparatur und des Versuches	46
3. Ausführung desselben mit Ferrisulfat und Vergleich der Ergebnisse mit den von d'Ans gefundenen Werten	49
4. Zersetzungsspannungen verschiedener Sulfate	55
a) Aluminiumsulfat	55
b) Chromsulfat	56
c) Kupfersulfat	61
d) Cersulfat	63
e) Thorsulfat	66
f) Titansulfat	67
5. Zusammenstellung der Gesamttensionen der zersetzten Sulfate	69
6. Berechnung der SO_2 -Partialdrucke aus den Gesamtdrucken	70
7. Berechnung der Wärmetönungen aus den Partialdrucken	73
8. Quantitative Trennung von Eisen und Zink	75
9. Zusammenfassung der Ergebnisse	78

Einleitung.

Die Kenntnis der Tension von Sulfaten war zur Erkennung ihres Beständigkeitsbereichs für die Deutung des SO_3 -Kontaktprozesses notwendig.

In der Literatur finden sich meist nur qualitative Angaben über die Zersetzbarkeit von Sulfaten (dunkle Rotglut u. ä.), die der Temperaturangabe entbehren. Quantitative Messungen sind bisher nur von d'Ans¹⁾ ausgeführt worden. Und zwar bestimmte er die Tension des wasserfreien Ferrisulfates sowie des Ferrosulfates.

Für vorliegenden Zweck hätte man die Tension der Sulfate mit hinreichender Genauigkeit so finden können, daß man das fragliche Kontaktgemisch langsam über das auf wechselnde Temperatur erhitzte Metalloxyd leitet und untersucht, ob sich Sulfat dabei gebildet hat oder nicht. Entsteht kein Sulfat, so ist der Zersetzungsdruck desselben größer, als der im Gasgemisch vorhandene und bekannte SO_3 -Partialdruck. Diese Methode ist jedoch sehr umständlich und ungenau, da Versuch und Probeentnahme unter gleichen Bedingungen des Druckes und der Temperatur erfolgen müssen.

Die Methode, deren d'Ans sich bediente, ist die dynamische Gleichgewichtsmessung. Stickstoff wird über eine genügend große Menge eines auf bestimmte Temperatur erhitzten Sulfates so langsam hinübergeleitet, daß sich Gleichgewicht einstellen kann. Aus der Analyse des Endgases wird dann der SO_3 -Partialdruck bestimmt. Da die analytische Bestimmung des Trioxyds im Gasgemisch nach d'Ans versagt, wurden die SO_3 -Partialdrucke aus dem analytisch gefundenen SO_2 -Gehalt des Endgases mit Hilfe der Reaktionsisotherme unter Zugrundelegung der Knietsch'schen Gleichgewichtskonstanten berechnet. Diese dynamische Methode ist infolge der notwendigen vielen Analysen umständlich und recht langwierig, also wenig geeignet, die benötigte Kenntnis der Tension von Sulfaten einer großen Zahl von Katalysatoren rasch zu vermitteln. Allgemein bietet das Arbeiten mit strömenden Gasen mehr Schwierigkeiten, als eine statische Methode.

¹⁾ Diss. Darmstadt 1905.

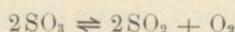
Ich versuchte deswegen die Sulfattensionen statisch-manometrisch zu bestimmen, ähnlich, wie u. a. L. Wöhler¹⁾ die Drucke von Oxyden der Edelmetalle bestimmt hat, wonach das Oxyd im Vakuum erhitzt, das Reaktionsrohr an ein Manometer angeschlossen, und der Druck für bestimmte Temperaturen jeweils abgelesen wird, in dem Gleichgewicht von beiden Seiten aufgesucht wurde.

Um auch Sulfatdrucke auf diese Weise bestimmen zu können, sind folgende Voraussetzungen erforderlich.

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

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

3. Das Gleichgewicht



muß sich bei den betreffenden Versuchstemperaturen in möglichs kurzer Zeit einstellen.

4. Es muß eine genügende Substanzmenge anwendbar sein, um eine ganze Reihe von Druckbestimmungen zur Konstruktion der Druckkurve nach einander ausführen zu können.

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

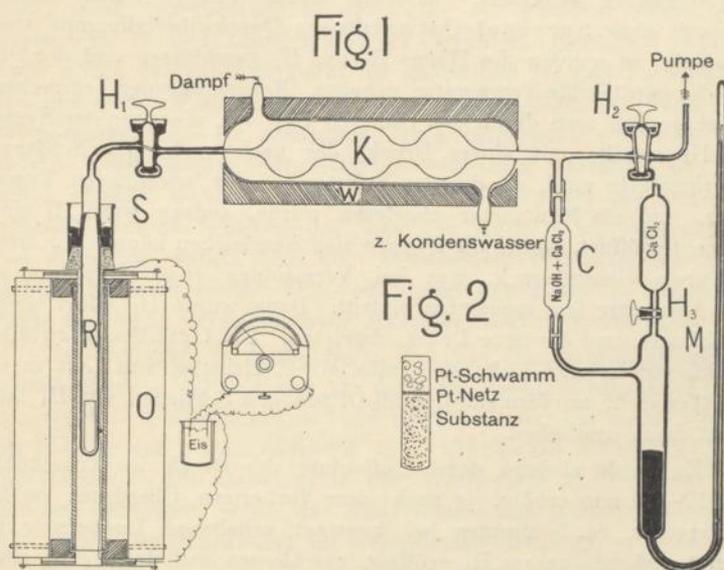
Vollkommen werden diese Forderungen durch eine Versuchsanordnung erfüllt, deren Prinzip eine Kombination des V. Meyerschen Luftverdrängungsverfahrens mit der Wöhlerschen Zersetzungsapparatur ist. Das Reaktionsrohr mit dem Sulfat wurde nämlich durch einen Luftpuffer vermittels Hahn mit dem Manometer verbunden.

2. Beschreibung der Apparatur und des Versuches.

O ist ein senkrecht gestellter Heräusscher Röhrenofen, dessen Temperatur mittels des Le Chatelierschen Pyrometers in bekannter Weise festgestellt wurde. In denselben ragte das unten geschlossene Ende des Reaktionsrohres R aus Berliner Porzellan hinein, so weit, daß sein unteres Ende an der Stelle der Temperaturkonstanz des Ofens lag. An dieser Stelle befand sich im Inneren ein kleines Pla-

¹⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 836 (1905). Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 781 (1906).

tinröhrchen, welches das Sulfat enthielt und darüber ein Stückchen Platindrahtnetz und Platinschwamm, wie aus Fig. 2 hervorgeht. Diese dienten dazu, das Gleichgewicht möglichst rasch einzustellen und behielten sich ausgezeichnet.



Das Reaktionsrohr R war an dem oberen Ende mit einem Schliff S versehen, welcher an einen quecksilbergedichteten Hahn H₁ angeschmolzen war. Schliff und Hahn wurden mit zerflossenem Phosphorpentoxid geschmiert, und außerdem wurde der Glas-Porzellanschliff noch mit Quecksilber abgedichtet. Fett muß natürlich des SO₃ wegen vermieden werden. 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 H₁ war ein Kugelkühler K angeschmolzen, der als Luftpuffer diente und mit einem Wärmeschutz W umgeben war, und welcher mit Wasserdampf geheizt werden konnte, um das eintretende SO₃ gasförmig zu erhalten. Der Kühler endete in ein 3-Wegestück, dessen eines Ende mit einem quecksilbergedichteten Hahn H₂ versehen war und zur Pumpe führte, dessen anderes Ende durch ein Natron-Chlorcalciumrohr C mit dem Manometer M verbunden war, an dem sich ein gewöhnlicher Hahn H₃ befand.

Die Druckbestimmung wurde nun folgendermaßen ausgeführt. Die Substanz wurde in dem Platinröhrchen in das Porzellanrohr gegeben, dies darauf in den Schliff gut eingedreht, der Kühler mit dem Manometer und der Pumpe verbunden und bei geöffnetem H_1 und H_2 , geschlossenen H_3 evakuiert. War ein Druck von 0—1 mm erreicht, was mit einer Sprengel-Ostwaldschen Quecksilberfallpumpe rasch geschieht, so wurden die Hähne 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, und am Manometer abgelesen wurde, sodann ward H_1 einen Moment geöffnet, wobei die Drucke sich ausgleichen können zu einem höheren Gesamtdruck, was bei Vermeidung enger Kapillaren in der Apparatur fast momentan eintritt. Dann wurde H_1 sofort wieder geschlossen und der neue Druck abgelesen. Um Gasdiffusion zwischen Reaktionsrohr und Luftpuffer, also ein Eindringen von Luft in das Reaktionsrohr zu vermeiden, muß Öffnen und Schließen von H_1 möglichst rasch geschehen.

Es wurde alsdann durch Luftzufuhr der Druck im Kugelkühler um 10—15 mm erhöht, je nach dem vorherigen 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 auf ein Öffnen des Hahnes H_1 kein Druckunterschied zwischen Rohr und Puffer wahrgenommen werden konnte. Der abgelesene Druck wurde als Gleichgewichtsdruck angesehen und nun für eine höhere Temperatur von neuem der Druck gesucht. Wesentlich erleichtert wurde dies zu Beginn des Versuches zuweilen langwierige Probieren, nachdem einige Punkte bestimmt waren dadurch, daß diese graphisch aufgetragen und der neu zu bestimmende Druck aus der Kurve nahe geschätzt werden konnte. 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.

Um eine ganze Reihe von Drucken nach einander mit derselben Substanzmenge bestimmen zu können, ohne Gefahr zu laufen, durch Eindringen von Luft in das Reaktionsrohr die Reihe fehlerhaft zu machen, 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 jedes-

mal die Anordnung aus einander nehmen zu müssen. Dadurch wurde es ermöglicht, mit ein und derselben größeren Substanzmenge viele Bestimmungen auszuführen; denn beim wiederholtem Öffnen und Schließen dringt stets etwas Luft in das Reaktionsrohr ein; ferner dann, wenn versehentlich in den Puffer ein größerer Druck eingelassen war, als dem Zersetzungsdruck entsprach. Besonders in diesem Falle wurde der ganze Apparat bei geöffnetem H_1 und H_2 evakuiert, und nun natürlich als Puffer vor dem Druckausgleich und Feststellung des Gleichgewichts ein geringerer Druck 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 und dann von neuem Luft vom abgelesenen Druck in den Kühler einließ und nach einiger Zeit von neuem den Hahn H_1 öffnete. Es zeigte sich dann derselbe, zuvor gemessene Druck konstant.

Das Volumen des Luftpuffers, mit dem die meisten Drucke bestimmt wurden, verhielt sich zu dem des Reaktionsrohres wie 8:1, er war also erheblich größer und sollte es sein, um einer Diffusion des SO_3 in den Manometerraum trotz längerer Versuchsdauer vorzubeugen. Die Genauigkeit der Werte war dadurch auf etwa ± 8 mm verringert, wenn das Manometer 1 mm Ablesung gestattete. 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.

3. Ausführung des Versuches mit Ferrisulfat und Vergleich der Ergebnisse mit den von d'Ans gefundenen Werten.

Als ausführliches Beispiel sei die Zersetzung des wasserfreien Ferrisulfats beschrieben, deren Resultat gleichzeitig mit dem von d'Ans gefundenen verglichen werden kann.

Käufliches Ferrisulfat wurde zur Entwässerung und zur Befreiung von Schwefelsäure im Vakuum von 14 mm auf 300° erhitzt. Die Analyse wurde ausgeführt durch Glühen des erhaltenen Sulfats im Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz.

Die Analyse ergab:

Angew. Menge Sulfat:	0,9162	0,1945	0,5001 g	ber. für
Gef. » Oxyd	0,3630	0,0790	0,1973 »	$Fe_2O_3 \cdot 3 SO_3$
Gef. » SO_3	60,3 %	59,4 %	60,5 %	60,0 %

Zersetzung des Sulfates:

t	θ	p. vor dem Ausgl.	p. nach dem Ausgl. (mm Hg)
8,05	599	22	55
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 darauf evakuiert
9,20	—	102,5	102,5

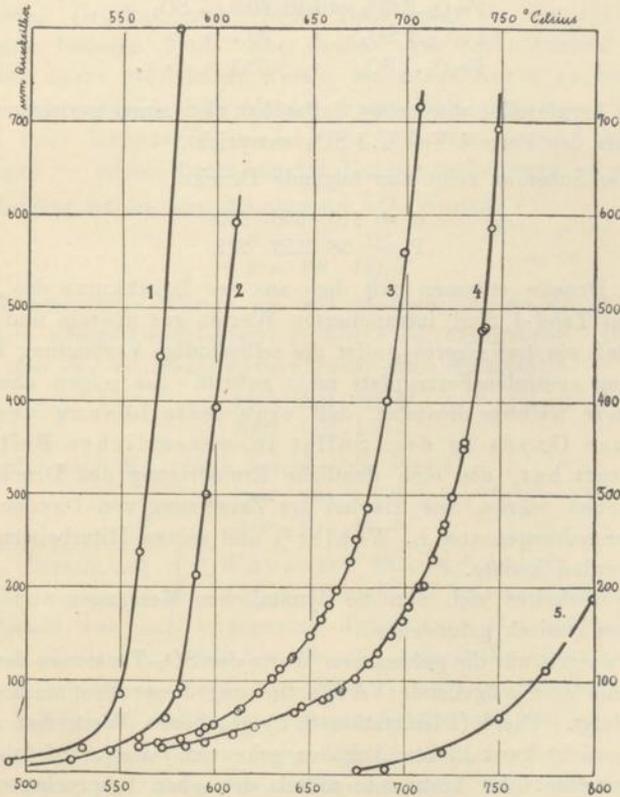
Die Werte, die für die Gesamttensionen des Ferrisulfats gefunden wurden sind folgende:

Versuch:	I		II		III		VI		V		VI		VII		VIII	
	θ^0	P _{mm}	θ	P	θ	P	θ	P	θ	P	θ	P	θ	P	θ	P
550	—	—	—	—	—	—	553	23	—	—	—	—	—	—	—	—
560	—	—	—	—	560	29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
570	—	—	—	—	570	33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
580	—	—	—	—	—	—	582	36	—	—	—	—	—	—	—	—
590	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	592	45	—	—	596	50
600	—	—	599	53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
610	—	—	612	68	—	—	614	70	—	—	—	—	—	—	—	—
620	—	—	623	87	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
630	—	—	630	103	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	634	113
640	640	124	641	125	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
650	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	656	167	650	149	—	—
660	—	—	—	—	—	—	664	197	—	—	—	—	660	182	—	—
670	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	671	228	—	—	674	252
680	—	—	—	—	—	—	—	—	680	286	—	—	—	—	—	—
690	—	—	—	—	—	—	—	—	690	401	—	—	—	—	—	—
700	—	—	—	—	—	—	—	—	699	560	—	—	—	—	—	—
710	—	—	—	—	—	—	—	—	707	715	—	—	—	—	—	—

Die Resultate, welche zu verschiedenen Zeiten mit jeweils anderer Substanz erhalten wurden, zeigen trotzdem gute Übereinstimmung wie das Diagramm 4 mit allen beobachteten Werten erkennen läßt. Die 3 Werte des Versuches VIII wurden von beiden Seiten erhalten, sie liegen direkt in der Druckkurve.

Diagramm 4.

Gesamtensionen von

1: $\text{TiO}_2 \cdot \text{ISO}_3$ 3: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ 2: $2\text{TiO}_2 \cdot \text{ISO}_3$ 4: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ 5: $\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3$ 

Ein großer Vorzug der Methode ist die geringe Substanzmenge, deren man zur Ausführung des Versuchs 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 eine abweichende sein wird, wurde die Tension eines recht basischen Sulfats bestimmt und mit derjenigen des normalen verglichen. Zu seiner Darstellung wurde das analysierte Ferrisulfat im Platintiegel eine Zeit lang geglüht, bis ein Teil des SO_3 fortgegangen war; darauf wurde die Substanz in einer Achatschale gut durchgemischt und analysiert.

Angew. Substanz:	0,1524 g
SO_3 :	0,0454 »
% SO_3 :	29,87.
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$ enthält	60,0 % SO_3
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SO}_3$ »	50,1 » »
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{SO}_3$ »	33,4 » »

Das hergestellte »basische« Sulfat hat also einen geringeren SO_3 -Gehalt als der Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{SO}_3$ entspricht.

Diese Substanz zeigt nun folgende Drucke:

ϑ =	610	650	670
P =	58	153	219.

Die Drucke stimmen mit den aus der Druckkurve des $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$ auf Tafel 4 S 51 intrapolierten Werten gut überein und zeigen damit, daß ein basischeres Sulfat als selbständige Verbindung bei der Zersetzung neutralen Ferrisulfats nicht auftritt. Sie zeigen aber auch das weitere wichtige Resultat, daß eine feste Lösung des entstandenen Oxyds in dem Sulfat in wesentlichen Beiträgen nicht statt hat, die eine deutliche Erniedrigung des Druckes zur Folge haben würde, wie sie bei der Zersetzung von Oxyden durch die Untersuchungen von L. Wöhler¹⁾ und seinen Mitarbeitern beobachtet werden konnte.

Wie verhalten sich nun die dynamischen Messungen von d'Ans zu meinen statisch gefundenen?

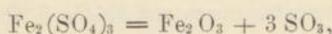
d'Ans gibt nur die gefundenen Werte der SO_3 -Tensionen des Ferrisulfats an, eine eingehende Veröffentlichung dieser Bestimmungen ist nicht erfolgt. Diese (Dissertation S. 6) gegebenen Werte hat er, soweit die nicht ganz klaren Angaben erkennen lassen, auf folgendem Wege erhalten. Er bestimmte mittels der oben besprochenen Strömungsmethode den SO_2 -Gehalt im Stickstoff beim Überleiten über Ferrisulfat bei 548° und 700° und berechnete mit Hilfe der Isotherme

¹⁾ Ztschr. für Elektrochem. **11**, 836 [1905]; ebenda **12**, 781 [1906].

auf Grund der Knietsch'schen Gleichgewichtsmessungen die zugehörigen SO_3 -Partialdrucke. Mit diesen fand er unter Benutzung der integrierten Clausius-vant' Hoff'schen Formel für molekulare Verdampfungswärme:

$$\log p = \frac{q}{4,6 T} + B$$

die Reaktionswärme für



mit deren Hilfe berechnete er dann wieder die SO_3 -Tensionen für die dazwischenliegenden Temperaturen. Die großen Mängel dieser thermodynamischen Rechnung sind offenbar, so daß man von vornherein so gefundenen Drucken nicht mehr Bedeutung als die annähernder Schätzung beilegen wird. Aber außer dem rechnerischen Mangel, aus zwei direkt gefundenen Werten die ganze Kurve zu berechnen, haften auch experimentelle Mängel dieser Rechnung an — die Konstanten nach Knietsch¹⁾ sind — nach Bodensteins²⁾ trefflichen Messungen — infolge ungenügender Temperaturkonstanz ungenau. —

Übrigens ist die aus d'Ans zwei SO_2 -Werten

$$\theta = 548 \quad 700$$

$$P = 1,8 \quad 147,4$$

von mir berechnete Wärme um 800 cal. niedriger als die von d'Ans (vielleicht infolge Druckfehlers) zu 47079 cal. angegebene. Beim Einsetzen aber der von Bodenstein bestimmten Konstanten:

$$548^\circ \quad 2,11 \cdot 10^{-3}$$

$$700^\circ \quad 1,51 \cdot 10^{-1}$$

anstatt der nach Knietsch berechneten Werte

$$548^\circ \quad 1,01 \cdot 10^{-4}$$

$$700^\circ \quad 4,15 \cdot 10^{-2}$$

zwecks Berechnung der d'Ans'schen SO_3 -Partialdrucke aus seinen Versuchen ergab sich für die daraus berechnete Wärme sogar 49500 cal. Die hieraus von mir errechneten d'Ans'schen Gesamtdrucke (Diagramm 5, II) stimmen mit den von mir gefundenen (Diagramm 5, I) etwas besser überein, als die nach d'Ans Angaben berechneten (Diagramm 5, III), und stellen eine bessere Annäherung dar³⁾.

Die Differenzen aber mögen wohl noch darin ihren besonderen Grund haben, daß d'Ans einen Heräusschen Röhrenofen von nur

¹⁾ Ber. d. D. Chem. Gesellsch. **34**, 4069 [1901].

²⁾ Ztschr. für Elektrochem. **11**, 384 [1905].

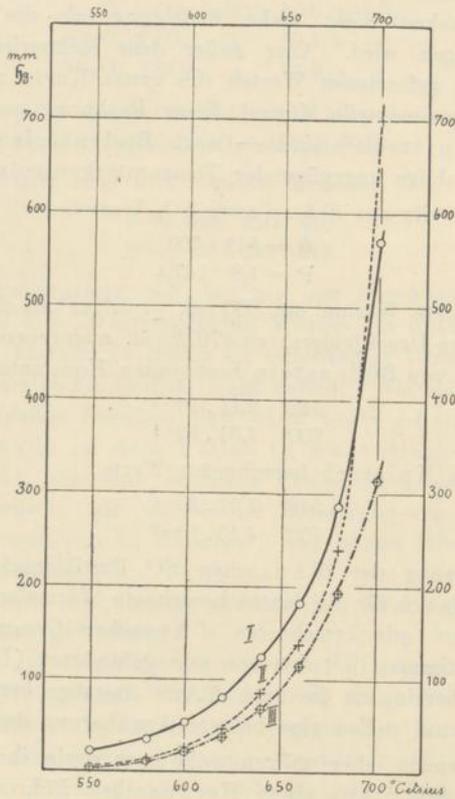
³⁾ Die Angabe des rechnerischen Zahlenmaterials erscheint mir überflüssig.

20 cm Länge benutzte, dessen Temperaturkonstanz nach meinen Erfahrungen mit diesen Ofen unmöglich über die angenommene Strecke von 10 cm absolut sein kann. Hatte doch ein von mir benutzter 60 cm langer Ofen nur auf 8 cm eine Konstanz von $\pm 1^\circ$, während

Diagramm 5.

Gesamtensionen von $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$

- Kurve I: ——— Tensionen gemessen von Pl.
 Kurve II: - - - - - Tensionen nach d'Ans ber. mit Kp. Bodenstein.
 Kurve III: - · - · - Tensionen nach d'Ans ber. mit Kp. Knietsch.



sie bei anderen Öfen noch weniger gut war. Darin liegt auch ein Vorteil meiner Methode die nur Temperaturkonstanz über 2–3 cm erfordert, innerhalb deren sich die kleine Substanzmenge befindet.

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	
	Ø	P	Ø	P	Ø	P	Ø	P	Ø	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:

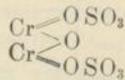
	1	2
Cr_2O_3 :	31,9	32,1.
SO_3 :	37,6	37,92.

Da Alkali in einem Abdampfrückstande 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 Nuance.

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	—	—

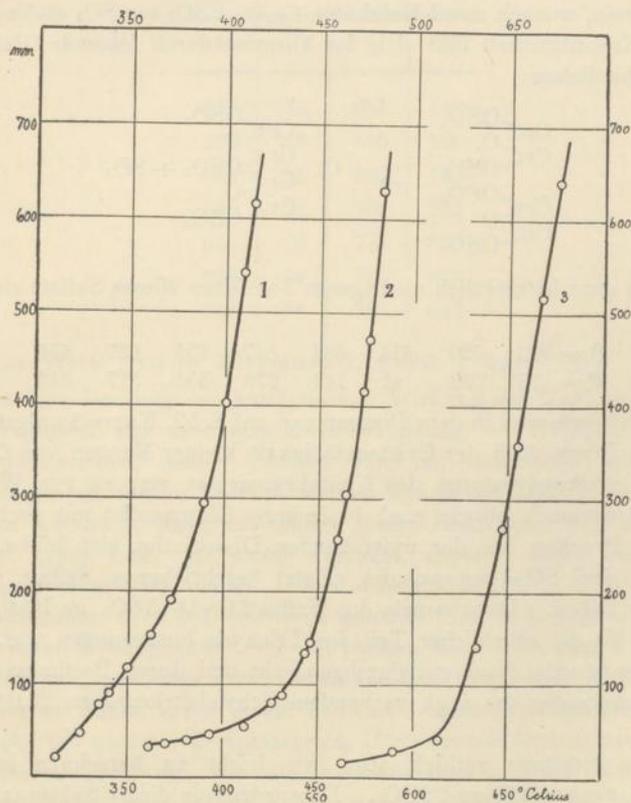
Diagramm 6.

Gesamtensionen von

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

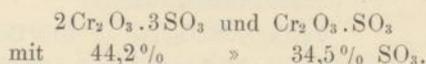
Die Abscissen oben und unten an der linken Seite gelten für Kurven 1 und 2.

» » » » » » » rechten » » » Kurve 3.

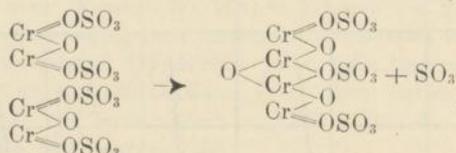


Es wurde die Frage untersucht, ob bei der Zersetzung des basischen Sulfats sich direkt Cr_2O_3 bildet oder ein noch basischeres Sulfat mit eigener Tension als Zwischenprodukt, zum Unterschied von Eisen- und Aluminiumsulfat. Der SO_3 -Gehalt des bis zur Konstanz auf 430° erhitzten und stark zersetzten 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.

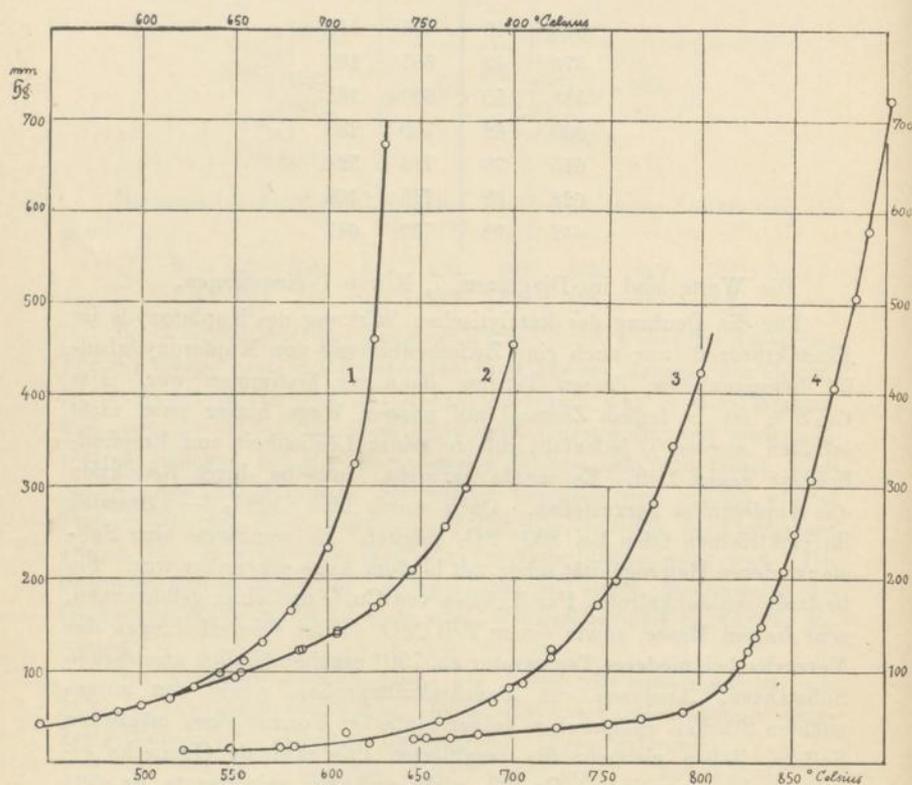
Diagramm 7.

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.

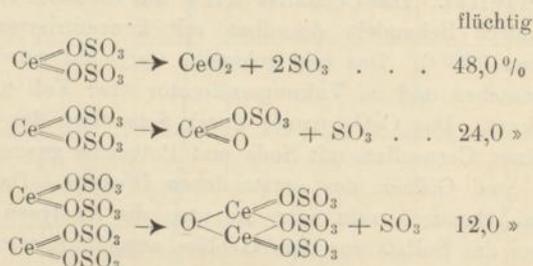
Von diesem Sulfat wurden zunächst die Tensionen gemessen und folgende Werte gefunden:

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

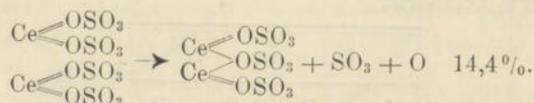
¹⁾ Meyer und Aufrecht, Ber. d. D. Chem. Ges. 37, I, 145 [1904].

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.

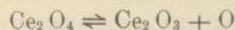
Hierbei wurde eine eventuelle Dissoziation des SO_3 nicht in Betracht gezogen, da dieselbe ohne Katalysator nur minimal ist und eine kleine Rechnung ergibt, daß bei 500° die Dissoziation selbst bis zum Gleichgewicht das Resultat im Maximum nur zu $3,2\%$ des gefundenen Wertes beeinflussen würde, d. h.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

$$0,0987 \text{ g} = 14,71\% \\ \text{ber. für } (\text{SO}_3 + \text{O}) = 14,4\%$$

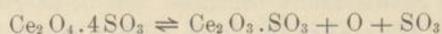
Zur Bestimmung von SO_3 und CeO_2 im Glührückstand wurde das in Wasser schwer lösliche Cerosulfat¹⁾ mit Soda und Pottasche aufgeschlossen, CeO_2 abfiltriert, mit Salzsäure und heißem Wasser gut gewaschen und im Filtrat nach dem Ansäuern die Schwefelsäure als Baryt gefällt und gewogen.

	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 Gewichtsdifferenz 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	—	—	—	—

6. Berechnung der SO₃-Partialdrucke aus den gefundenen Gesamtdrucken.

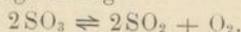
Die Umrechnung der gefundenen Gesamttensionen auf SO₃-Partialdrucke gestaltet sich, abgesehen von den Sulfaten des Cers, bei denen Valenzwechsel mit der Zersetzung verbunden ist, überaus einfach.

Handelt es sich doch nur darum, die gefundenen Gesamtdrucke nach der Reaktionsisotherme in die Partialdrucke der Komponenten des Gasgemisches zu zerlegen, was in allen Fällen nach der Gleichung

$$K_p = \frac{p^2 \text{SO}_2 \cdot p \text{O}_2}{p^2 \text{SO}_3 \cdot 760}$$

geschehen konnte, worin K_p die Gleichgewichtskonstante für die Partialdrucke, pSO₂, pO₂, pSO₃ die Partialdrucke der Gase sind. Um aber der langwierigen Rechnung¹⁾ aus dem Wege zu gehen, welche die arithmetische Auflösung dieser Gleichung bei gegebenem Gesamtdruck nach pSO₃ erfordert, wurden die Werte von pSO₃ auf graphischem Wege bestimmt und zwar in folgender Weise:

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



Es handelt sich also um den SO₃-Partialdruck in einem Gasgemisch, bestehend aus 66,67 % SO₂ und 33,33 % O₂, das sich im Gleichgewicht befindet.

Nun geben Bodenstein und Pohl²⁾ in den letzten Tabellen die mit Hilfe ihrer Gleichgewichtskonstanten durchgeführten »Ausbeuteberechnungen« für ein theoretisches Gemisch von SO₂ und O₂ an. Allerdings sind hier als Ausbeuten die Volumenprocente umgewandelten SO₂ von dem im Anfangsgas vorhandenen SO₂ angegeben. Für die Berechnung der Partialdrucke von SO₃ im Gasgleichgewicht bedurfte es aber der Kenntnis der Volumenprocente SO₃ im Endgas, welches infolge der bei der Reaktion auftretenden Volumenkontraktion ein wenig niedrigeren Wert besitzt. Er ist aber aus den Bodenstein-Pohl'schen Ausbeuten durch einfache Umrechnung zu erhalten, die hier nicht näher ausgeführt werden braucht. Die gefundenen Werte sind in der folgenden kleinen Tabelle aufgetragen.

	400°	500°	600°	700°	800°	900°
Ausbeuten für 66,67 % SO ₂ und 33,33 % O 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

¹⁾ Die Gleichung ist für pSO₃ vom dritten Grade und kann nur durch Probieren gelöst werden.

²⁾ Ztschr. f. Elektrochem. 11, 384 [1905].

Die Rechnung wurde von je 100 zu 100° ausgeführt und nur die benötigten Zwischenwerte wurden durch graphische Interpolation von 20 zu 20° gefunden. Die so bestimmten Werte für die Volumenprozent SO_3 im Endgasgleichgewicht wurden dann mit den experimentell gemessenen Gesamtdrücken der Sulfatzersetzung multipliziert, und dadurch die Partialdrücke an SO_3 direkt in mm Quecksilber erhalten. In folgender Tabelle und dem bereits S. 13 erläuterten Diagramm 2 sind die hiernach erhaltenen Partialdrücke an SO_3 in Abhängigkeit von der Temperatur eingetragen für das Sulfat der verschiedenen Oxyde, welches jeweils die niedrigsten Drucke zeigte und deshalb für den Kontaktprozeß in Betracht kommen kann.

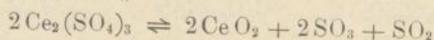
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$		$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$		$2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$	
θ	P	θ	P	θ	P
580	24,7	580	20,4	560	11,5
600	36,6	600	24,2	580	20,4
620	50,5	620	30,2	600	22,8
640	70,6	640	36,2	620	37,8
660	93,3	660	43,7	640	83,8
680	133,5	680	54,0	660	208,0
700	232,0	700	72,2	—	—
—	—	720	95,5	—	—
—	—	740	154,5	—	—

$2\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$		$\text{ThO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$		$2\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$	
θ	P	θ	P	θ	P
600	42,7	—	—	—	—
620	44,0	620	12,6	520	14,0
640	49,5	640	14,4	540	24,0
660	53,0	660	18,7	560	38,0
680	56,3	680	25,8	580	86,0
700	57,0	700	33,2	600	394,0
720	58,5	720	41,5	—	—
740	68,0	740	51,6	—	—
760	71,6	760	62,5	—	—
780	82,0	780	77,5	—	—
800	101,5	800	95,0	—	—

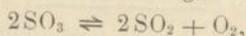
Komplizierter gestalten sich die Berechnungen bei den Sulfaten des Cers, da diese sich, wie oben gezeigt, anders als die eben besprochenen Sulfate, nämlich unter Valenzwechsel (Oxydation bezw. Reduktion) zersetzen.

Die SO_3 -Partialdrucke des Cerisulfats wurden nicht berechnet, weil Cerisulfat für die Klärung der Kontaktwirkung des CeO_2 infolge seiner niedrigen Zersetzungstemperatur ohne Bedeutung ist. Die Berechnung würde zudem etwas unsicher sein, weil für die Temperaturen 400—500° die Konstanten nicht bekannt sind und daher aus den Bodenstein-Pohlschen Werten graphisch extrapoliert werden müßten, also ungenau würden.

Vom Cerosulfat hingegen wurden die SO_3 -Partialdrucke berechnet. Seine Zersetzungsgleichung



entspricht dem Gleichgewicht eines Gasgemisches



welches noch ein weiteres Mol SO_2 im Überschuß enthält. Sein Gleichgewicht ist danach identisch mit dem, das durch ein Anfangsgas von 25 % O_2 (1 Mol) und 75 % SO_2 (3 Mol) erreicht wird. Mit Hilfe dieser zahlenmäßigen Gaszusammensetzung und der bekannten Gleichgewichtskonstanten wurden dann durch Probieren auch hier zunächst die Vol. % SO_3 im Endgas aus der Gleichung

$$K_P = \frac{p^2\text{SO}_2 \cdot p\text{O}_2}{p^2\text{SO}_3 \cdot 100}$$

gefunden.

Diese Zahlen sind folgende:

θ	Vol. % SO_3 im Endgas
600	66,5
700	65,0
800	58,0
900	42,5

Der Einfachheit halber wurden auch hier nicht die Werte für alle benötigten Temperaturen berechnet, sondern nur für 4, im Abstand von je 100° und die dazwischen liegenden Werte von 20 zu 20° graphisch intrapoliert.

Die so gefundenen Zahlen wurden dann mit dem Wert der Gesamttension des Cerosulfats multipliziert. Es ergaben sich dadurch folgende SO_3 -Partialdrucke für Cerosulfat:

θ	P	θ	P
680	16,5	800	36,6
700	19,5	820	55,3
720	23,0	840	94,3
740	25,0	860	153,0
760	28,1	880	217,0
780	30,5	900	302,0

7. Berechnung der Wärmetönungen aus den SO_3 -Partialdrucken.

Der im Gasgemisch vorhandene SO_3 -Partialdruck ist für eine bestimmte Temperatur gleich dem SO_3 -Druck des Sulfats. Aus den im vorigen Abschnitt errechneten SO_3 -Partialdrucken der Sulfate sind die Reaktionswärmen der Sulfatzersetzung resp. Bildung in folgendem berechnet worden.

Es geschah dies nach der van't Hoff'schen Näherungsgleichung der integrierten Clausiusschen Formel:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{-q}{RT^2};$$

$$q = \frac{4,584 (\log p_2 - \log p_1) \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1},$$

worin p_2 und p_1 die SO_3 -Partialdrucke sind, T_2 und T_1 die zugehörigen Temperaturen in absoluter Zählung, q die Reaktionswärme.

Die Wärmen wurden von je 20° zu 20° aus den intrapolierten Kurvenwerten errechnet und die wahrscheinlichsten Mittelwerte durch die SO_3 -Partialdrucke in genau derselben Weise kontrolliert. Hierzu wurde zuerst aus 2 Werten der gefundenen SO_3 -Kurve die Integrationskonstante B für die Formel

$$\log p = \frac{q}{4,584T} + B$$

gesucht und ihr Mittelwert einer weiteren Berechnung der übrigen Punkte zugrunde gelegt.

Aus den errechneten SO_3 -Drucken wurden sodann die Gesamtdrucke, wie oben berechnet, mit Hilfe der Bodenstein-Pohl'schen ungerechneten Vol.-pCt. SO_3 im Endgas, deren Tabelle S. 71 angegeben ist, resp. deren Intrapolationswerten.

Von Cerisulfat wurde weder die Wärme noch die Kurve berechnet wegen der schon erwähnten Ungenauigkeiten, die eine Extrapolation der Konstanten in dem Temperaturintervall seiner Zersetzung bedingen

würde. Im allgemeinen ist solchen thermodynamischen Rechnungen wenig Wert beizulegen und die Übereinstimmung der berechneten Kurven mit den gefundenen ist stets nur auf kürzere Strecken eine befriedigende. Die Anfangs- und Endwerte weisen oft erheblichere Differenzen auf, ein Fehler, der sich jedoch aus der Methode ergibt, die hier geringere Genauigkeit zeigt, als auf S. 49 berechnet war. Die gefundenen Zahlenwerte sind folgende:

Sulfat	θ	Gefundene Gesamt- Tensionen in mm Hg	Gefundene SO_3 - Tensionen in mm Hg	Mittlere Wärme in cal.	B	Ber. Gesamt- Tensionen in mm Hg	Zwischen den Tempe- raturen betragen die maximalen Druckdiffe- renzen in bezug auf die berechnete Kurve	
Ferrisulfat	620	80	50,4	27310	8,376	78,2	580—680°	
	640	123	70,6					— 8 und + 16 mm
Aluminium- sulfat	600	36	24,8	16620	5,547	35,4	580—680°	
	680	116	54,3					— 1 und + 5 mm
Thorsulfat	700	80	33,2	21250	6,285	80,0	620—780°	
	720	114	41,5					— 3,2 und + 4,0 mm
Chromsulfat ($Cr_2O_3 \cdot 2SO_3$)	340	91	91	21970	9,743	84,5	325—372°	
	372	191	191					+ 6 und — 15,1 mm
Chromsulfat ($2Cr_2O_3 \cdot 3SO_3$)	640	146	84,0	61620	16,68	158,5	560—640°	
	660	400	208					+ 17,5 und — 12,5 mm
Titansulfat $2TiO \cdot SO_3$	540	24	19,6	29720	9,267	25,8	520° und 580°	
	560	38	29,2					— 1,8 und — 3,5 mm
Kupfersulfat normal	600	62	42,7	12745	4,789	58,5	560° und 700°	
	640	94	54,0					+ 9,2 und — 2,5 mm
	660	120	62,5					
Kupfersulfat basisch	620	73	46	5630	3,039	71,5	600° und 760°	
	660	102	53					+ 4 und — 14 mm
Cerosulfat	820	100	55,3	44620	10,66	106	720° und 840°	
	880	468	217					+ 22 und — 6,5 mm
Zinksulfat	775	112	28,0	35490	8,838	109	675° und 800°	
	800	189	42,3					— 4,8 und + 3,2 mm

8. 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.

Eine technische Methode zur Trennung von Metallen durch Leiten eines Röstgases über ihre Sulfate und Auslaugen der unzersetzten Sulfate ist im D. R. P. 130298 vom Jahre 1902 festgelegt worden. Der hier beschrittene Weg war jedoch ein etwas anderer. Sind nämlich von zwei oder mehreren Sulfaten die Zersetzungsdrucke bekannt, so ist es insbesondere mit Hilfe des Heraeus'schen 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 beieinander, wie beim Chrom- und Eisensulfat, so wird eine Trennung auf diesem Wege nicht möglich sein, denn während Chromsulfat bei ca. 670° 1 Atm. hat, erreicht Ferrisulfat eine solche bei 710°.

Allerdings werden gerade solche Metalle, deren Trennung sich ihre chemische Ähnlichkeit schwierig gestaltet, auch ähnliche Zersetzungsdrucke aufweisen, wie z. B. Nickel- und Cobaltsulfat, 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 Sulfate, wie die entstehenden Oxyde wasser- bzw. säureunlöslich sind, also bei den seltenen Erden, bei denen eine Trennung auf diesem Wege recht erwünscht wäre. Einfach und glatt dagegen bewerkstelligt sich die quantitative Trennung einer ganzen Zahl anderer Sulfate, wie z. B. Fe, Al und Cr einerseits, von Co und Ni andererseits, von denen besonders die Trennung von Fe und Ni

Vorteile vor der sonst üblichen aufweist. Als Beispiel für die Methode sei die elegante Trennung von Fe und Zn näher beschrieben.

Die Tension des Eisensulfats war oben eingehend besprochen worden. Bei der Bestimmung der Tension des Zinksulfats, die ich nur für relativ niedrige Temperaturen feststellte, 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:

θ	= 675	690	720	750	775	800.
P	= 5	6	24	61	112	189.

Hält man auf Grund dieser Bestimmung die Temperatur bei etwa 700° C, wo der Druck des Ferrisulfats ca. 1 Atm. beträgt, so geht das SO_3 , 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 1 Atm. 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 360—380° erhitzten Tiegelofen, dessen Temperatur vor und nach der Bestimmung kontrolliert wird. Die gewogenen Sulfate werden sodann in dem Tiegelofen bei 680—685° bis zum konstanten Gewicht erhitzt. Dies tritt bei etwa 0,5 g Substanz meist nach 1—1½-stündigem Erhitzen ein. Man wägt erstmals, wenn keine sichtbaren Nebel von SO_3 mehr auftreten, erhitzt sodann noch eine Viertelstunde bis 20 Minuten, worauf man schon meist Gewichtskonstanz konstatieren kann. Die Gewichtsdivergenz 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 Eisenoxyds fällt man das Zink im Filtrat mit Natriumcarbonat und wägt, wie üblich, als Zinkoxyd, das Eisenoxyd braucht nur getrocknet und geglüht zu werden.

Ausgangsmaterialien. Wasserfreies $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ wurde erhalten durch Erhitzen des käuflichen, wasser- und schwefelsäurehaltigen Ferrisulfats auf 380° im Tiegelofen. Es enthält:

		Ber.
SO_3	60,5,	60,0 %.

Wasserfreies Zinksulfat wurde hergestellt aus chemisch reinem $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ durch Erhitzen im Tiegelofen auf 300° bis zum konstanten Gewicht. Es enthielt:

	Ber.
SO_3 49,5	49,55 %.

Bestimmung I.

Angew. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:	0,2937 g,
» ZnSO_4 :	0,5500 »,
Summe der Sulfate:	0,8437 g.

Flüchtige Menge SO_3 bei 680° : 0,1800 g, entspr. 21,18 %, ber. 21,05 %.

Gef. Menge Fe_2O_3 :	0,1153 g,	Ber.
Fe_2O_3 :	13,70,	13,75 %.

Gef. Menge ZnO :	0,2789 g.
ZnO :	33,07, 32,90 %.

Bestimmung II.

Angew. Menge $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:	0,5494 g,
» » ZnSO_4 :	0,4464 »,

Summe der Sulfate: 0,9958 g.

Flüchtige Substanz bei 680° :	0,3310 g.	Ber.
entspr.	33,3,	33,4 %.

Gef. Menge Fe_2O_3 :	0,2168 g.	Ber.
Fe_2O_3 :	21,8,	21,8 %.

Gef. Menge ZnO :	0,2275 g.
ZnO :	22,82, 22,65 %.

Die Möglichkeit eines weiteren Ausbaues dieser Methode für andere Metalle liegt auf der Hand, fällt jedoch zu sehr aus dem Rahmen dieser Arbeit und nur die Brauchbarkeit der Methode sollte hier gezeigt werden.

9. 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. Es wurden die Messungen am Ferrisulfat mit den von d'Ans gefundenen Werten verglichen.

4. 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 in Oxyd in wesentlichen Beträgen ausgeschlossen.

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

c) 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.

d) Kupfersulfat bildet neben dem normalen nur ein schon von Roucher beschriebenes Sulfat; ein Kuprosulfat konnte durch Reduktion von Kuprisulfat mit SO_2 nicht erhalten werden.

e) Cerisulfat zersetzt sich freiwillig unter Valenzänderung zu Cerosulfat.

5. Es wurden die SO_3 -Partialdrucke aus den Gesamtdrucken derjenigen untersuchten Sulfate berechnet, welche die niedrigsten Drucke zeigten und damit für die Beurteilung der Kontaktwirkung der betreffenden Oxyde von Wichtigkeit waren.

6. Aus den SO_3 -Partialdrucken wurden die Reaktionswärmen berechnet.

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