

**FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDE**

**SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA**

RADIOMETER

pH-mätare
för nätanslutning



PHM 22

pH-område:

0 ... 8 pH

6 ... 14 pH

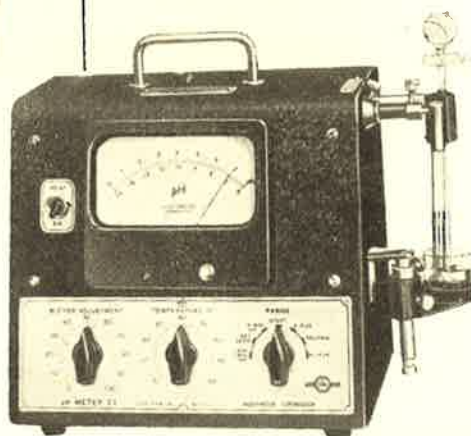
noggrannhet 0,05 ... 0,02 pH

mV-område:

PHM 22 \pm 0 ... + 1.400 mV

PHM 23 - 700 ... + 2.200 mV

noggrannhet 0,5 %



PHM 23

pH-mätarna 22 och 23 används i vetenskapliga och tekniska laboratorier för pH-analyser och filtreringar.

De är konstruerade speciellt för användning med glaselektroder, men dessutom kan även kinhydron- och andra special-elektroder användas.

Vidsträckt temperaturområde
0-punktens stabilitet är helt oberoende av nätspänningens växlingar.

Besök vår nya utställningslokal (III våningen) och gör Er förtrogen med RADIOMETER-apparaterna.

Tillverkare: **RADIOMETER** Köpenhamn

Huvudrepresentant

HAVULINNA Oy

FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN

SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

LX årg.

1951 N:o 1-2

LX vuosik.

INNEHÅLL - SISÄLTÖ

Berättelse över Finska Kemistsamfundets verksamhet under år 1950, s. 1.
— *H. Grubitsch*: Über Oberflächenfilme auf Metallen (*Surface Films on Metals*), s. 4. — *T. Brehmer* och *P. Ruuskanen*: Om de termodynamiska egenskaperna hos några i absorptionstekniken använda lösningsmedel (*On the Thermodynamic Properties of Some Solvents Used in Absorption Technique*), s. 20.

Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura

Berättelse

över

Finska Kemistsamfundets verksamhet under år 1950

Samfundets möten har hållits under de månader, som stadgarna förutsätta, nämligen den 23 februari, den 21 mars, den 18 april, den 2 oktober, den 14 november samt årsmötet den 19 december. Mötet den 2 oktober hölls i Forsthuset, de övriga mötena i Vetenskapliga Samfundens hus. Närvarande har varit i medeltal 30 medlemmar mot 32 föregående år. Styrelsen har sammanträtt 6 gånger. Medlemmarna av Kemistklubben och laudaturstuderande vid Helsingfors Universitet samt kemistuderande vid Tekniska Högskolan har varit inbjudna till samfundets möten.

Följande föredrag och meddelanden har hållits:

P. Ekwall: Undersökningar över den kemiska carcinogenesisen.
S. Landgren: Intryck från kemiundervisningen vid Massachusetts Institute of Technology (MIT).

- J. Palmén: Kansler Gust. Komppa och hans forskningsresultat.
L. Simons: Om grundforskningen i U.S.A.
T. Smedslund: Förädling av metylsulfid. Ett kemisk-tekniskt forskningsarbete.
T. Smedslund: Kontroll av strömningsmätare för gaser (Meddelande).
H. Staudinger: Makromolekulare Chemie und Biologie.
J. Sundman: Papperskromatografi.
Th. Wegelius: Amerikanska erfarenheter från träförsockringens område.

I likhet med vad fallet var under föregående år anordnades vår-exkursionen tillsammans med Tekniska Föreningens Avdelning för kemi den 26 maj till Oy Medica Ab:s nya fabrik. Denna välplanerade och i kontrollhänseende väl organiserade anläggning erbjöd mycket av intresse. Efter rundvandringen hade ledningen vänligheten bjuda exkurrenterna på kaffe. På eftermiddagen var gemensam middag anordnad i Tekniska Föreningens lokal.

Under året har 1949 års årgång av Meddelandena färdigtryckts, ehuru n:ris 3—4 ännu icke hunnit utdelas. Totala sidantalet utgör 103. Ombrytningen av n:ris 1—2, 1950 har även påbörjats och möjligheterna att utge n:ris 3—4, 1950 ännu under våren 1951 synas lovande.

Priset ur bergsrådet Alfhans fond för premiering av uppsatser i kemi tilldelades fil.mag. T. E. Brehmer för hans uppsats »Om koppar och silver i tiosulfatlösningar», som ingått i Meddelandena.

Samfundet inbjöd kansler Komppas anhöriga samt medlemmarna av Tekniska Föreningens Avdelning för Kemi och Suomalaisten Kemistien Seura att åhöra prof. Palméns minnestal över kansler Gust. Komppa, som hölls vid mötet den 23 februari. Tekniska Föreningens Avdelning för Kemi har inbjudit samfundets medlemmar att åhöra föredrag vid två av deras möten. På inbjudan av Centralrådet för Finlands kemister höll prof. H. Raistrick, London, i maj ett föredrag: »Chemistry of Fungi. A Region of Biosynthesis» och prof. Hermann Staudinger i slutet av september och början av oktober två föredrag i Helsingfors, det ena »Über den Aufbau von natürlichen und synthetischen Fasern», det andra »Makromolekulare Chemie und Biologie».

Den 21—25 augusti hölls i Helsingfors det 7. Nordiska Kemistmötet under livlig anslutning från de övriga nordiska länderna. Programmet innehöll ett stort antal värdefulla föredrag och i samband med mötet, som hölls i Kauppakorkeakoulu's nya hus, anordnades en mångsidig utställning av kemisk apparatur, laboratoriekemikalier och litteratur. Programmet upptog vidare ett flertal exkursioner, och avslutningen försiggick på Aulanko turisthotell.

Acta Chemica Scandinavica's omfattning har under året ytterligare ökat och med det 10:de numret, som beräknas utkomma i februari, torde sidantalet komma att uppgå till ca 1650 mot 1479 år 1949.

Under året har 7 av samfundets medlemmar avlidit, nämligen ing. Jac. Kaustinen, fil.dr E. Ehrnrooth, tidigare ordförande och mångårig styrelsemedlem, prof. H. Lunelund, assessor Hj. Fellman, apotekaren, fil.dr E. Keto och civiling. J. Lagerqvist, Sverige.

15 nya medlemmar har invalts och 4 har avgått. Medlemsantalet vid årets slut utgör 327.

Styrelsen har haft följande sammansättning.

Ordförande: docenten, fil.dr Charley Gustafsson

Viceordförande: tekn.dr Jarl Gripenberg

Övriga styrelsemedlemmar: fil.dr, dipling. Åke Bergström, prof. K. Buch, ing. R. Holmström, fil.dr B. Nybergh, prof. John Palmén, fil.dr H. Tötterman samt sekreterare: fil.mag. Onni O. Ojala.

Redaktör har varit sekreteraren, kassör fil.mag. B. C. Fogelberg och arkivarie dipling. Nita Grönvik. Revisorer har varit fil.dr W. R. Forsman och dipling. Paul Ålander med apotekaren, fil.mag. H. Lönegren och tekn.dr J. Sundman som ersättare. Dr Forsman har även fungerat som revisor för Centralrådets räkenskaper.

Onni O. Ojala

Über Oberflächenfilme auf Metallen*

(Surface Films on Metals)

H. Grubitsch

Tekniska Högskolan, Helsingfors

Oberflächenoxyde auf Metallen sind für das praktische Verhalten der Metalle als Gebrauchsgenstände von grösster Bedeutung. Eine ganze Reihe von Metallen, die nach der Spannungsreihe, bezw. nach den Gesetzen der Thermodynamik instabil sind, besitzen sowohl an der Atmosphäre als auch in wässrigen Lösungen eine bemerkenswerte Resistenz. Als Beispiel sei die freie Energie der Hydroxydbildung unter Wasserstoffentwicklung für eine Anzahl von Gebrauchsmetallen angeführt¹:

Me + 2 H ₂ O	⇌	Me(OH) ₂ + H ₂	(p = 1 atm.)
Mg	Δ F =	— 84 000	cal/g-mol
Al		— 102 000	»
Cr		— 32 500	»
Fe (Fe ₃ O ₄)		— 5 020	»
Zn		— 19 240	»

Die Affinität der Zersetzungsreaktion ist also zum Beispiel beim Al und Mg ein Vielfaches jener des Eisens; trotzdem ist Aluminium unter normalen Korrosionsbedingungen beständiger als Eisen: Die Affinität einer Reaktion sagt nichts darüber aus, mit welcher Geschwindigkeit diese Reaktion abläuft; sie sagt nur darüber aus, ob sie prinzipiell möglich ist oder nicht.

Der Grund für die Hemmung der Reaktion bei dem Al, Cr u.s.w. ist in den meisten Fällen in einer, den Angriff hemmenden Oberflächenschicht auf dem Metall zu suchen. Es ist von historischem Interesse, dass bereits Faraday in einem berühmt gewordenen Brief an Schönbein die Vermutung ausspricht, dass die Passivität des Eisens durch eine »oxydische oder oxyd-ähnliche Deckschicht« hervorgerufen werde.

* Vortrag gehalten in der ordentlichen Versammlung des Finska Kemistsamfundet am 20 Februar 1951 in Helsingfors.

Es ist nun von besonderem Interesse, zu untersuchen, welcher Vorgang bei der Bildung derartiger Oberflächenschichten der langsamste, und damit geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei der Bildung von Oberflächenschichten sind folgende Faktoren beteiligt:^{2, 3}

- 1) Diffusion in den angrenzenden Volumteilen der beteiligten *Ausgangsstoffe*; zum Beispiel die Auflösungsgeschwindigkeit von Marmor in wässriger HCl; die Lösungsgeschwindigkeit von H₂ in Pd.
- 2) Diffusion in den festen Schichten der neu entstehenden Phase.
Diffusion von Metallionen und Elektronen.
Diffusion von Anionen und Elektronen.
Diffusion von Metallatomen.
Diffusion von neutralen elektronegativen Molekeln oder Atomen.
Volumdiffusion
Korngrenzendiffusion
Diffusion durch Risse, Spalten
- 3) Van der Waals'sche Adsorption
- 4) Aktivierte Adsorption (O₂ an Pt)
- 5) Oberflächendiffusion zwischen Adsorptionsstellen verschiedener Bindungsfestigkeit (O₂ an Pt), NH₃-Zerfall an Fe.
- 6) Chemische Reaktion unmittelbar in der Grenzfläche. Bei der Auflösung von Oxyden As₂O₃, NiO, Fe₃O₄, Al₂O₃ in Säuren ist die Phasengrenzreaktion zeitbestimmend. Die Aufspaltung von O₂-Brücken, Anlagerung von Wasserstoff, entspricht dem Mechanismus der Esterverseifung.
- 7) Keimbildung.
Die kristallographische Orientierung des Gitters der Anlaufschicht wird vom darunterliegenden Metallgitter beeinflusst; die Diffusionskoeffizienten in verschiedenen kristallographischen Richtungen sind verschieden.

Ganz allgemein lässt sich auf Grund der Phasenregel sagen, dass ein System mit 2 festen (vernachlässigbarer Dampfdruck) und einer gasförmigen Phase bei einer gegebenen Temperatur und dem dazugehörigen Gleichgewichtsdruck p* nonvariant ist. Ist der Druck des angreifenden Gases p > p*, so findet ein fortlaufender Angriff statt, dessen Geschwindigkeit durch die Durchlässigkeit der gebildeten Schicht für die Reaktionspartner bestimmt ist.

Im Allgemeinen ist die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine der oben angegebenen Diffusionsarten bestimmt; die Geschwindigkeit des Elementarprozesses ist meist sehr gross und scheint der 1. Potenz der Konzentration der Reaktionspartner

in der Reaktionsfläche proportional zu sein. Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit heterogener Reaktionen kann man die Reaktion formal als Strom auffassen, der von einer Kraft getrieben, eine Reihe von Widerständen zu überwinden hat. Als treibende Kraft kann man im einfachsten Falle die Differenz zwischen Anfangs- und Gleichgewichtskonzentration ansetzen; als Widerstand den Diffusionswiderstand w_D , bezw. den chemischen Widerstand w_R . Dann ist

$$\frac{dy}{dt} = \frac{F(c)}{w_D + w_R} = \frac{c - a}{w_D + w_R}$$

$$w_D = \frac{1}{D} \int \frac{dx}{Q}$$

$$w_R = \frac{1}{Q_0 K}$$

wobei c die Aussenkonzentration, a die Gleichgewichtskonzentration, Q_0 die Oberfläche, K die Geschwindigkeitskonstante der Elementarreaktion, D die Diffusionskonstante und $\int \frac{dx}{Q}$

das Formintegral der Diffusionsschicht mit der Dicke x und dem Querschnitt Q bedeuten.

Bei Anlaufvorgängen ist $w_R \ll w_D$, so dass bei ebenen Flächen $\frac{dy}{dt} = \frac{\text{konst.}}{F(y)}$ wird. In vielen Fällen ist $F(y) = k'y$; dann folgt $\frac{dy}{dt} = \frac{\text{konst.}}{y}$; bei der Integration erhalten wir $y^2 = 2 K'' t$, das parabolische Anlaufgesetz ⁴.

Betrachten wir nun die experimentell beobachteten Gesetzmässigkeiten der Anlaufvorgänge, bevor wir uns mit denselben weiter theoretisch beschäftigen. Man findet folgende 3 Gesetze des Filmwachstums:

$y = k't$	Das lineare Anlaufgesetz
$y^2 = k''t + k'''$	Das parabolische »
$y = k^{(4)} \log(k^{(5)}t + k^{(6)})$	Das logarithmische »

Das *lineare* Anlaufgesetz tritt auf, wenn des Verhältnis des Molvolumens des Oxyds zum Atomvolumen des Metalles kleiner als 1 ist; dann bekommt die Oxydhaut Risse, in denen das Metall stets frei liegt. So ist z.B. bei Ca bei 300, 400, 500° C die Menge des gebildeten Oxyds proportional der Zeit ⁵. Die Tabelle zeigt diese Verhältnisse ⁶.

Volumen des Oxydes im Verhältnis zu dem des Metalles nach Pilling und Bedworth.

Metalle	Volumen des Oxydes Volumen des Metalles	Metalle	Volumen des Oxydes Volumen des Metalles
Al	1,28	Ba	0,78
Cd	1,32	C ?	0,42
Cr	3,92	Ca	0,78
Co	2,10	Li	0,60
Cu	1,70 (Cu ₂ O)	Mg	0,84
Fe	2,06	K	0,84
Pb	1,31	Na	0,32
Mn	2,07	Sr	0,69
Ni	1,68		
Si	2,04		
Th	1,36		
Sn	1,33		
W	3,30		
Zn	1,59		
Zr	1,55		

Das logarithmische Anlaufgesetz kann so erklärt werden, dass in dem wachsenden Film Risse entstehen. Ist $p dy$ die Wahrscheinlichkeit, dass der Riss im nächsten Dickendifferential dy aufhören wird, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass er längs y (der Filmdicke) nicht enden wird, durch e^{-py} gegeben. Der Zutritt des angreifenden Mediums, ohne Berücksichtigung der Spaltendiffusion, wird daher proportional e^{-py} sein:

$$\frac{dy}{dt} = k e^{-py}$$

oder integriert

$$y = \frac{1}{p} \log(K_1 p t + k_2 p) \text{ oder}$$

$$y = k^{(4)} \log(k^{(5)} t + k^{(6)}).$$

Tritt diese Angriffsform von Beginn an auf, so ist, übereinstimmend mit der Theorie $k^{(6)} = 1$ wie Vernon und Mitarbeiter ⁷ bei der Oxydation von Zink bei Temperaturen über 225° C nachweisen konnten. Bei Kupfer ⁸ wird dagegen in dem Anfangsstadium das parabolische Anlaufgesetz beobachtet, das bei grösseren Filmdicken in das logarithmische Gesetz übergeht. Bei dieser Angriffsform ist $k^{(6)} \neq 1$. Das logarithmische Anlaufgesetz ist also eine Spezialform des linearen Anlaufgesetzes, wobei die Grösse der angegriffenen Oberfläche durch eine Wahrscheinlichkeitsfunktion geregelt wird.

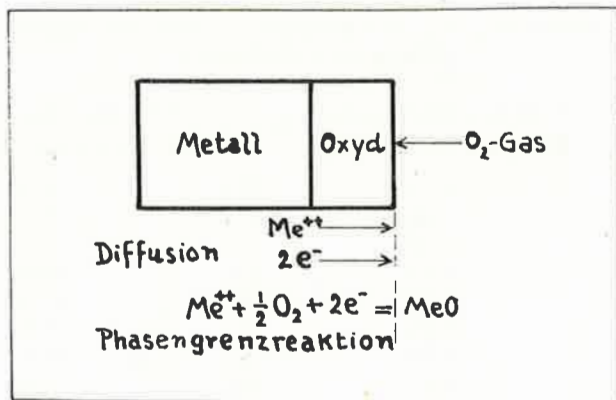


Abb. 1. Reaktionsschema nach C. Wagner.

Tammann⁹ hat angenommen, dass das parabolische Anlaufgesetz für elektrolytisch leitende Schichten, das logarithmische Gesetz für metallisch leitende Schichten gilt. Diese Regel ist nicht mehr aufrechtzuhalten, da man eine ganze Reihe von Fällen kennt, wo bei demselben Metall bei grösseren Schichtdicken oder bei verschiedenen Temperaturen ein Wechsel in dem Wachstumsmechanismus beobachtet wird^{8, 10}.

Bei dem parabolischen Anlaufgesetz kann die Grösse der Geschwindigkeitskonstante durch die Diffusionstheorie nicht vorausgesagt werden. Hier führen zwei Ansätze weiter;

Pfeil¹¹ und Scheil¹² haben festgestellt, dass bei der Oxydation des Eisens, bezw. Kupfers nicht der Sauerstoff zur inneren Phasengrenzfläche diffundiert, wie allgemein angenommen wurde, sondern dass umgekehrt das Metall durch die Anlaufschicht zur äusseren Phasengrenzfläche wandert: Scharfkantige Probekörper geben bei der Oxydation Körper mit abgerundeten Ecken und Kanten. Auf diesen Beobachtungen beruht die Theorie der Fehlstellenwanderung von Wagner¹³: Die Anlaufschicht ist *prinzipiell* nicht genau stöchiometrisch zusammengesetzt; diese Abweichung kann unter der Grenze der analytischen Nachweisempfindlichkeit liegen. Auf diesen Fehlstellen wandern nun Metallionen, bezw. Elektronen nach aussen.

Auf Grund dieser Vorstellung berechnet Wagner die Anlaufgeschwindigkeit nach folgender Formel:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{q}{\Delta \xi} \frac{300}{96500} \frac{1}{N \epsilon} \int_{\mu_0^{(i)}}^{\mu_0^{(a)}} (n_1 + n_2) n_3 \cdot \kappa \frac{d\mu_0}{2}$$

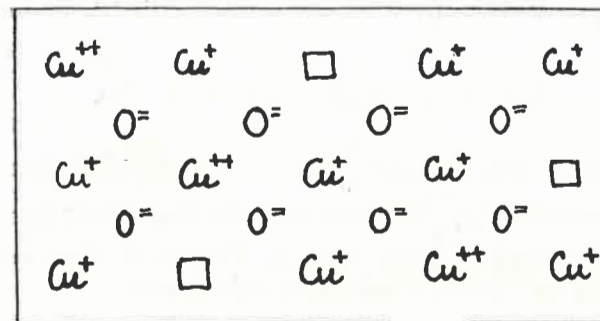


Abb. 2. Leerstellen im Kupferoxydulgitter nach C. Wagner.

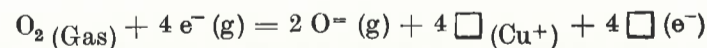
Wobei q die Oberfläche, $\Delta \xi$ die Schichtdicke, μ_0 das chemische Potential des Sauerstoffes an der inneren (i), bezw. äusseren (a) Phasengrenzfläche, n_1, n_2, n_3 die Überföhrungszahlen der positiven Ionen, Anionen, Elektronen, κ die elektrische Leitfähigkeit der Schicht bedeuten.

Den Wanderungsmechanismus der Ionen hat man sich nach Abb. 1 und 2 vorzustellen.

Die Metallionen können in einer höheren Wertigkeit im Gitter vorkommen; dann muss eine entsprechende Anzahl von Ionen-Leerstellen und Elektronen-Leerstellen auftreten, damit Elektroneutralität im System herrscht. Die Anlaufgeschwindigkeit berechnet sich dann nach

$$\frac{d\tilde{n}}{dt} = 2 (B \square_{(Cu^+)}) \cdot k \cdot t \cdot q \cdot \frac{d(\square_{(Cu^+)})}{d\xi},$$

wobei die Symbole $\square_{(Cu^+)}$ die Leerstellen von Cu^+ -Ionen bedeuten. B ist die Beweglichkeit der Kupferionen-Leerstellen. Werden an der Oberfläche 2 Molekel Cu_2O gebildet, so müssen aus dem Inneren 4 Cu^+ -Ionen und 4 Elektronen auswandern; es entstehen daher im Innern 4 Cu^+ -Ionen und 4 Elektronen-Leerstellen:



Wenden wir auf diese Formel das MWG an, so folgt:

$$\frac{P_{O_2}}{[\square_{(Cu^+)}]^4 [\square_{(e^-)}]^4} = \text{konst.}$$

wobei wegen des Elektroneutralitätsbedingung

$$[\square(\text{Cu}^+)] = [\square(\text{e}^-)] \text{ sein muss. Es ist daher}$$

$$[\square(\text{Cu}^+)] = [\square(\text{e}^-)] = \text{konst. } p_{\text{O}_2}^{1/8}$$

Tatsächlich wurde gefunden, dass die Gesamtleitfähigkeit des Cu_2O proportional $p_{\text{O}_2}^{1/7}$ ist, und dass das Verhältnis der Ionen- zur Elektronenleitfähigkeit, wie die Theorie fordert, vom p_{O_2} unabhängig ist. Durch Umformung erhält man

$$\frac{dn}{dt} = \frac{q}{\Delta \xi} \cdot \frac{300}{96500} \cdot \kappa(p_{\text{O}_2} = 1) \cdot n_{\text{Cu}^+} \cdot \frac{7RT}{4N\varepsilon} \sqrt[7]{\frac{(a)(i)}{p_{\text{O}_2} - p_{\text{O}_2}}}$$

Die beobachteten und nach dieser Formel berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten bei den Reaktionen $4\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Ag} + \text{I} = \text{AgI}$ u.A. stimmen innerhalb 10 % überein.

Gulbransen¹⁴ geht von thermodynamischen Überlegungen aus und wendet die Transition-State-Theory von Eyring und Laidler¹⁵ auf Anlaufvorgänge an. Betrachtet man die Elementarvorgänge bei der Verbindungsbildung, so hat sowohl das Metallion, als auch das Elektron eine Reihe von Energieschwellen zu überschreiten um in den Endzustand zu gelangen. Die höchste Energieschwelle ist für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmend.

In dem folgenden Bild 3 sind diese Energiebarrieren schematisch wiedergegeben.

Man gewinnt sowohl für die Diffusionskonstante, als auch für die Geschwindigkeitskonstante der parabolischen Gleichung Ausdrücke, die der Arrhenius'schen Gleichung entsprechen, aber aus einem entropischen und einem enthalpischen Energieterm bestehen:

$$K = \frac{2kT}{h} \cdot \lambda^2 \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

Gulbransen berechnet auf Grund eigener Beobachtungen diese beiden Energieterm für die Anlaufvorgänge von Eisen, rostfreiem Stahl und Kupfer. Da seine Kurven jedoch durch die logarithmische Beziehung viel besser wiedergegeben werden, als durch die parabolische Beziehung, sind seine Berechnungen zweifelhaft.

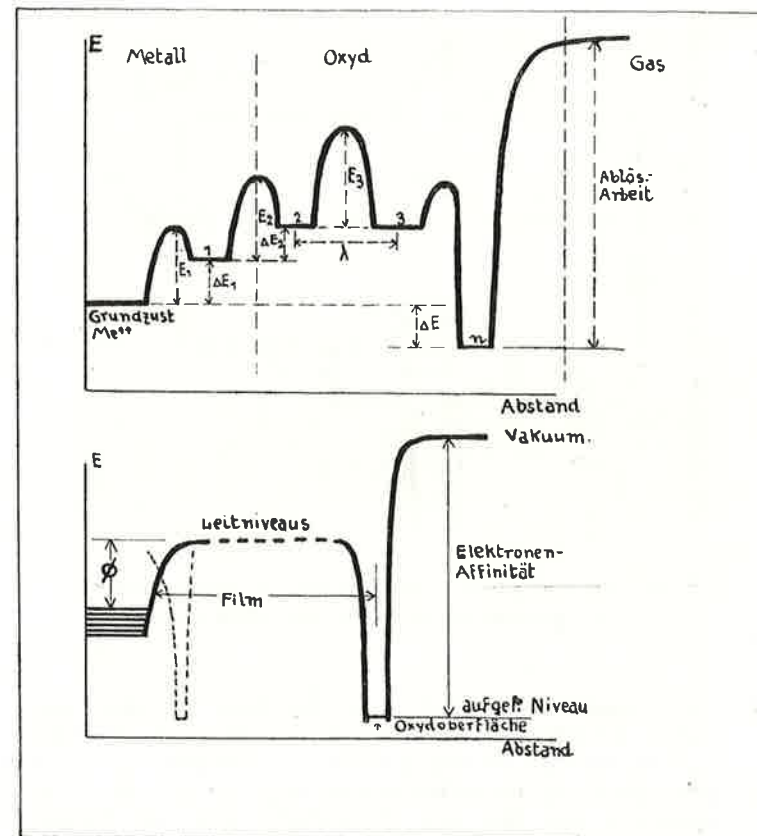


Abb. 3. Energieniveaus für ein Metallion, bzw. Elektron beim Übergang in Oxyd.

Welche Verfahren verwendet man nun, um den Anlaufvorgang experimentell zu verfolgen?

- 1) Die direkte Bestimmung der Gewichtszunahme mittels der Mikrowaage.
- 2) Die gasvolumetrische Bestimmung durch Messung der Druck- (oder Volum-) Abnahme des absorbierten Gases.
- 3) Die gasvolumetrische Bestimmung durch Schmelzen der Probe mit geeigneten Zuschlägen im Hochvakuum.
- 4) Mittels Anlaufarben. Diese Methode ist wegen der Unsicherheit in der Kenntnis des Phasensprunges des Lichtes an der Grenzfläche Metall-Anlaufschicht, sowie wegen der Unkenntnis der wahren Dichte der Anlaufschicht theoretisch nicht einwandfrei.

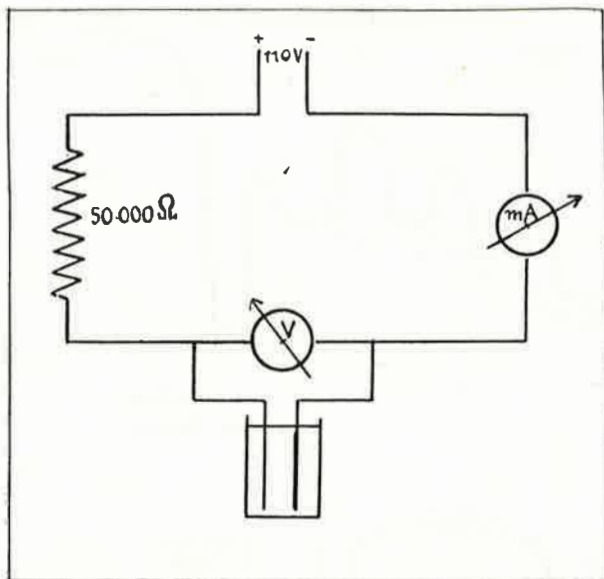


Abb. 4. Messung der Filmdicke nach Miley u. Evans.

- 5) Elektrometrisch¹⁶, Abb. 4, wobei man in einem geeigneten Elektrolyten das Probestück kathodisch schaltet und bei konstanter Stromstärke das Potential beobachtet. Ein plötzlicher Potentialanstieg zeigt an, dass die Schicht reduziert ist. Aus der Stromstärke und der Zeitdauer bis zum Potentialanstieg kann man die, zur Reduktion der Schicht notwendige Anzahl Coulomb, und damit die Oxydmenge berechnen. Das Verfahren ist nur bei solchen Metallen und Schichten anwendbar, wo unter den Versuchsbedingungen keine kathodische Wasserstoffentwicklung einsetzt.
- 6) In der letzten Zeit haben Tödt und Mitarbeiter¹⁷ über die Messung der Schichtdicke von Oxydhäuten auf Metalloberflächen berichtet.

Tödt misst die Strommenge, die beim Eintauchen der, mit einer Oxydhaut bedeckten Metalloberfläche, in einem sauerstofffreien Elektrolyten fließt, wenn man diese Elektrode gegen eine unpolarisierbare Anode schaltet. Die Stromstärke geht sehr rasch auf einen anscheinend konstanten Reststrom zurück. Der Stromabfall wird oscillographisch aufgenommen. Falls diese Methode Absolutwerte liefern soll, muss vorausgesetzt werden, dass als Kathodenreaktion nur der elektrochemische

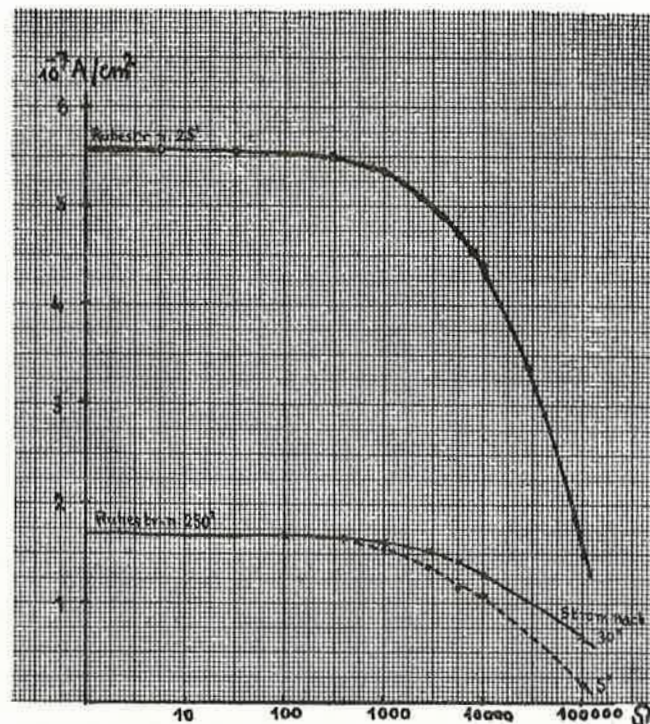


Abb. 5. Ruhestrom in Abhängigkeit vom äusseren Widerstand.

Abbau des Sauerstofffilmes der Metalloberfläche stattfindet und dass keine Nebenreaktionen auftreten. In Wirklichkeit wird das rasche Abklingen der Stromstärke auf einen konstanten Endwert nur durch die relative Unempfindlichkeit des Oscillographen vorgetäuscht. Verwendet man empfindlichere Instrumente, so kann man feststellen, dass das Absinken der Stromstärke längere Zeiten, dauert, wobei noch beträchtliche Strommengen fließen. Ferner tritt auch eine Lokalelementtätigkeit zwischen dem Grundmetall und dem Oberflächenoxyd auf, so dass durch die Strommessung nicht die Gesamtmenge des Oberflächenoxydes erfasst werden kann. — Aus diesen Gründen ist auch die Evans-Miley-Methode nur auf relativ dicke Deckschichten anwendbar, während Tödt seine Methode speziell zur Untersuchung der Anfangsstadien der O₂-Bedeckung von Platin anwendet. Die Tödtsche Methode bedarf eines gründlichen weiteren Studiums.

Belässt man eine Platinelektrode, die gegen eine unpolarisierbare Anode geschaltet ist, in einem sauerstoffhaltigen Elektro-

lyten, so stellt sich nach Tödt binnen kurzer Zeit ein konstanter Ruhestrom ein. Tatsächlich sinkt die Stromstärke während einiger Stunden ständig ab. Unterbricht man diesen »Ruhestrom« so findet nach Tödt eine Sauerstoffbeladung der Elektrode statt, deren Grösse direkt proportional der Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten und der Abschaltdauer sein soll. Um die Stromlieferung zu verlangsamen, wendet Tödt den Kunstgriff an, zu Beginn der Strommessung einige Sekunden 100 000 Ω in den Stromkreis einzuschalten. Dieser Vorgang ist nur dann einwandfrei, wenn die Reststromstärke durch das Einschalten dieses Widerstandes nicht unter die Ruhestromstärke absinkt; Vergl. Abb. 5.

Eigene Untersuchungen ergaben, dass die Sauerstoffbeladung der Platinelektrode beim Abschalten des Stromes in einem sauerstoffhaltigen Elektrolyten proportional der *Quadratwurzel* aus der Abschaltdauer ist¹⁸. Es fragt sich nun, durch welchen Vorgang dieses Quadratwurzelgesetz zu erklären ist, da die aufgenommenen Sauerstoffmengen nicht ausreichen, um eine monomolekulare Bedeckung der Platinoberfläche zu bewirken; man andererseits annimmt, dass die Phasengrenzreaktion sehr rasch verläuft.

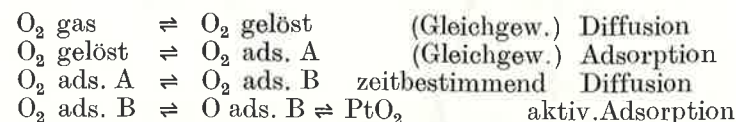
Auf der (100)-Ebene des kubisch-flächenzentrierten Platins befinden sich $1,3 \cdot 10^{15}$ Atome auf 1 cm² absoluter Oberfläche. Wird an jedem Platinatom 1 O₂-Molekel adsorbiert, so berechnet sich die Strommenge, die bei der Depolarisation von 1 cm² einer 1-molekularen Sauerstoffbedeckung fliesst, zu $6,4 \cdot 10^{-4}$ Cb. Eine geometrisch ausgemessene Oberfläche ist nun etwa 1 : 2,5 kleiner als die absolute Oberfläche. 1 cm² geometr. ausgem. Oberfläche würde daher $1,3 \cdot 10^{-3}$ Cb entsprechen.

Bei 2" Abschaltzeit werden Sauerstoffmengen entsprechend $4 \cdot 10^{-7}$ Cb/cm², bei 300" Abschaltzeit $150 \cdot 10^{-7}$ Cb/cm² aufgenommen. Innerhalb dieses Konzentrationsbereiches gilt streng das parabolische Gesetz, obwohl also nur ein Bruchteil der zur Verfügung stehenden Oberfläche mit Sauerstoff besetzt ist.

Die Rechnung ergibt, dass das Sauerstoffanbot durch Zudiffusion zur Elektrode in einem luftgesättigten Elektrolyten grösser ist, als der sich einstellende Reststrom; dass also die Sauerstoffdiffusion durch den Elektrolyten zur Phasengrenzfläche nicht allein geschwindigkeitsbestimmend sein kann.

Reischauer¹⁹ stellt durch Tensionsmessungen fest, dass ein völlig entgastes Platin bei Zimmertemperatur keine Adsorption von O₂ zeigt; dass dagegen bei 250° und 400° eine aktivierte Adsorption mit verschiedenen Aktivierungswärmen auftritt. Dabei ist die Adsorptionsgeschwindigkeit in weiten Grenzen von dem Sauerstoffdruck *unabhängig*. Diese Beobachtung wird so erklärt, dass eine kleine Anzahl von ständig mit Sauerstoff besetzten *Eingangsatomen* von besonders hoher Adsorptions-

energie angenommen werden, an denen der Adsorptionsvorgang aus der Gasphase erfolgt. Der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist der Abtransport dieser adsorbierten Sauerstoffmolekel auf die übrige Oberfläche durch Oberflächendiffusion. Es ergibt sich somit folgender Mechanismus:



Einen analogen Mechanismus hat C. Wagner²⁰ für die Wasserstoffaufnahme von Palladium angenommen.

Diese Erklärung passt sehr gut zu dem beobachteten Erscheinungsbild der Sauerstoffaufnahme von Platin. Dass eine Sauerstoffadsorption bereits bei normaler Temperatur in Elektrolytlösungen auftritt, kann vielleicht mit einer Aktivierung des Platins durch die vorhergegangene kathodische Reduktion des Oberflächenoxydes erklärt werden. Ein ähnlicher Vorgang ist beim Eisen bekannt: Bei Zimmertemperatur bilden sich auf Eisen unter normalen Bedingungen an der Luft keine Anlaufschichten, die Interferenzfarben zeigen; dazu muss man das Eisen auf höhere Temperaturen erhitzen. Lässt man jedoch das Eisen in einem neutralen Elektrolyten korrodieren, so laufen die blanken anodischen Stellen nach dem Herausnehmen und raschen Abwischen mit Anlauffarben an²¹.

Reischauer hat das Verhältnis der Anzahl der Eingangsatome zu den übrigen Atomen der Oberfläche mit höchstens 1 : 30, bezogen auf die geometrisch gemessene Oberfläche, angegeben. Der durch meine Untersuchungen erfasste Bedeckungsbereich geht von $3 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ einer monomolekularen Bedeckung mit O₂. Aus der parabolischen Bedeckungsbeziehung ist zu schliessen, dass die Eingangsatome ihren Sauerstoff im Pt-Element *nicht abgeben*. Andernfalls müsste man ein Bedeckungsgesetz $y = K' (1 - e^{-K''t})$ finden. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung sind geplant.

Die Zeit, die notwendig ist, damit die Stromstärke auf den Ruhestrom abklingt, wird um so länger, je länger die Stromunterbrechung gedauert hat. Aus dieser Feststellung ist zu folgern, dass der auf der Platinoberfläche vorhandene Sauerstoff in zwei verschiedenen Bindungsarten auftritt. Es ist anzunehmen, dass der adsorbierte Sauerstoff schnell reduziert wird; ein Teil des adsorbierten Sauerstoffes erhält durch die Schwankungserscheinungen eine solche Energie, dass Aktivierte Adsorption und Verbindungsbildung (PtO₂) auftreten kann; der durch aktivierte Adsorption gebundene Sauerstoff wird dann langsamer reduziert. Reischauer hat bei seinen Unter-

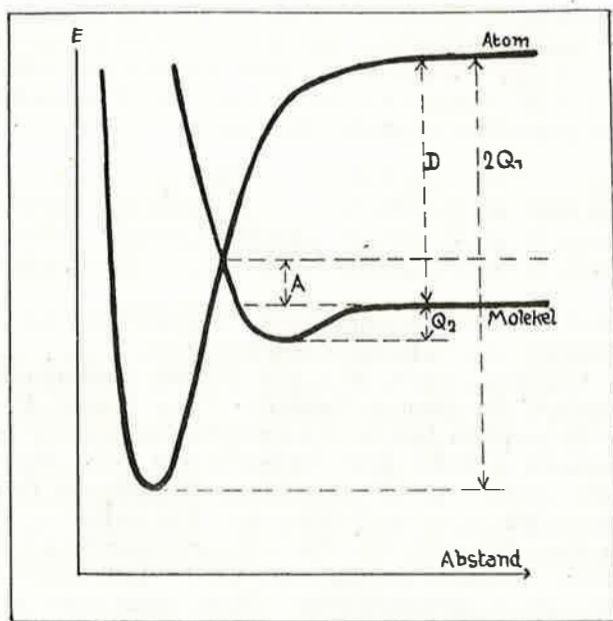


Abb. 6. Energieniveaus bei Van der Waals und Aktivierter Adsorption, nach de Boer.

suchungen festgestellt, dass sich am Platin eine etwa *bimolekulare* Sauerstoffschicht ausbilden kann; er nimmt an, dass die Adsorption mit der niederen Aktivierungsenergie direkt an den Oberflächenatomen des Platins erfolgt, während bei der höheren Aktivierungsenergie die Zwischenräume (mit einem konstanten Verhältnis 40 : 60 der beiden Adsorptionsarten) aufgefüllt werden.

Die energetischen Verhältnisse bei einer aktivierten Adsorption sind nach dem Potentialschema Abb. 6 leicht ableitbar. Die Dissoziationsenergie des *adsorbierten* Molekels in Atome ist weitaus geringer als im freien Gaszustand. Ein mit der Energie A auf die Oberfläche auftreffender Molekel wird atomar adsorbiert.

Es ist besonders interessant, dass W. Köster und G. Tamman²² die Anlaufgeschwindigkeit von Eisen in Stickstoff-Sauerstoffgemischen weitgehend unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck gefunden haben. (1 atm. — 0,005 atm.) Pilling und Bedworth²³ haben beim Anlaufvorgang von Kupfer bei 800° festgestellt, dass die Anlaufgeschwindigkeit bei Sauerstoffdrucken von 1 atm. bis 0,3 Torr vom Sauerstoffdruck

weitgehend unabhängig ist. Es ist nun die Frage, ob der *primäre* Bedeckungsvorgang ebenfalls durch einen Mechanismus mit Eingangsatomen zu erklären ist. Die geringe Druckabhängigkeit des Filmwachstums ist nach Wagner zu deuten.

Wie die Untersuchungen von Freundlich, Patscheke und Zoher²⁴ an Eisenkarbonylspiegeln zeigten, bildet sich auf dem Eisen an der Luft eine Oxydhaut aus. Die Ansichten über die Dicke und Zusammensetzung dieser Oxydhaut gehen stark auseinander. Freundlich gibt 10 Å an; Winkel und Haul²⁵ stellen mittels Elektronenbeugung fest, dass bei Zimmertemperatur ein Oberflächenoxyd Fe₃O₄ von 9 Å Dicke, entsprechend einer monomolekularen Schicht, gebildet wird.

Im Gegensatz hierzu finden Miley und Evans²⁶, dass bei Zimmertemperatur nach 10 Minuten Schichtdicken von 160—180 Å, und zwar γ -Fe₂O₃, gebildet werden sollen.

Tödt²⁷ stellte eine ausserordentlich erhöhte Auflösungsgeschwindigkeit von Eisen in n bis $\frac{n}{10}$ HCl in den ersten Sekunden

fest und führt diese erhöhte Lösungsgeschwindigkeit auf eine intensive Lokalelementtätigkeit zwischen dem Oberflächenoxyd und dem Eisen zurück. Reines Eisenoxyd löst sich in den genannten Säuren um eine 10erpotenz langsamer auf, als reines metallisches Eisen. Der Mehrbetrag an gelöstem Eisen gegenüber der normalen Lösungsgeschwindigkeit des Eisens beträgt 7γ Fe/cm²; das würde etwa den Miley-Evans'schen Werten der Oxydschichtdicke entsprechen.

Im Gegensatz zu dieser Anschauung nimmt Wickert²⁸ an, dass die erhöhte Auflösungsgeschwindigkeit in den ersten Sekunden durch die erhöhte Lösungsgeschwindigkeit *aktiver Eisenatome* (Lokalelemente mit direkten Elektronenübergang) hervorgerufen wird.

Zur Klärung dieser Frage haben wir die Lösungsgeschwindigkeit von in Wasserstoffstrom bei 450° reduzierten (und von Oxydhaut befreiten) Eisen in $\frac{n}{10}$ HCl in absolutem Äther unter-

sucht. Der Auflösungsprozess des reinen Eisens kann in diesem Nichtelektrolyten nur durch Reaktionen mit direktem Elektronenübergang erfolgen. Falls die Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit in den ersten Sekunden auf besonders aktive Eisenatome zurückzuführen wäre, dann müsste diese erhöhte Lösungsgeschwindigkeit auch bei den reduzierten Eisenproben in der ätherischen Salzsäure auftreten.

Die Lösbarkeitskurven des reduzierten Eisens zeigen in den ersten zwei Sekunden eine geringe Erhöhung der Löslichkeit, entsprechend 0,3 bis 0,6 γ /cm², und verlaufen sodann gerade; eine Lösbarkeitskurve war sogar eine Gerade, die durch

den Koordinatenursprung ging. Aus diesen Ergebnissen²⁹ geht hervor: Der Anteil, den besonders aktive Eisenatome an der erhöhten Lösbarkeit des Eisens in den ersten Sekunden haben, beträgt 10—20 %; die restlichen 90—80 % sind auf die Oxyd- bedeckung zurückzuführen.

Summary

Significance of surface-oxydes on different metals in respect to their corrosivity. Thermodynamics and reaction-rate. Kinetics of formation of surface-films: the linear, the parabolic and the logarithmic law. Theory of C. Wagner. Measurement of the oxygen-layer on a platinum-electrode, dipping in an oxygen-containing electrolyte, after the method of Tödt. —

Own investigations showed, that the current versus a non-polarizable anode is not only a function of oxygen-concentration but also of time, P_H , etc. When the current in the system platinum-electrode-non-polarizable anode has been interrupted for the time t , the platinum-electrode delivers a depolarization-current, proportional to \sqrt{t} (Coulombs). One mechanism to interpret this behaviour is set forth, based on investigations of Reischauer. — Measurements of the solution-rates of iron in $n/10$ HCl in the first seconds showed, that on polished and finely ground material one oxide-layer is responsible for the increased solution-rate; but on coarsely filed material, the much lesser effect is due to surface-activation by filing. To check these statements, experiments had been done with hydrogen-reduced iron-sheets, which did not get any contact with air, and by measuring solution rates in $n/10$ HCl in absolute ethylether.

Literatur

1. I. C. Warner, *Trans. Electrochem. Soc.* **83** (1943) 319—33
2. C. Wagner, *Z. Elektrochem.* **44** (1938) 507
3. E. A. Gulbransen, *Trans. Electrochem. Soc.* **83** (1943) 301—17
4. Fischbeck, *Z. Elektrochem.* **44** (1938) 515
5. N. B. Pilling, R. E. Bedworth, *J. Inst. Metals* **29** (1923) 577
6. O. Bauer, O. Kröhnke, G. Masing, *Die Korrosion des Eisens und seiner Legierungen*, S. Hirzel 1936, p. 120
7. W. H. I. Vernon, E. I. Akeroyd, E. G. Stroud, *J. Inst. Metals* **65** (1939) 319
8. A. L. Dighton, H. A. Miley, *Trans. Electrochem. Soc.* **81** (1942) 321
9. G. Tammann, H. Bredemeier, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **144** (1925) 64
10. A. H. White, L. H. Gerner, *Trans. Electrochem. Soc.* **81** (1942) 314
11. L. B. Pfeil, *J. Iron Steel Inst.* **119** (1929) 501
12. E. Scheil, *Z. Metallkunde* **29** (1937) 209
13. C. Wagner, *Z. physik. Chem. B* **21** (1933) 25—41, *Z. Elektrochem.* **47** (1941) 696—704

14. E. A. Gulbransen, *Trans. Electrochem. Soc.* **83** (1943) 301—17
15. S. Glasstone, K. I. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate-Processes*. McGraw Hill, New York 1941
16. U. R. Evans, H. A. Miley, *Nature* **139** (1937) 283
17. F. Tödt, R. Freier, *Z. Elektrochem.* **53** (1949) 132
F. Tödt, *Arch. Metallkunde* **1** (1947), 249, **3** (1949) 132
F. Tödt, *Werkstoffe u. Korrosion* **1** (1950) 49, 244
F. Tödt, *Z. Elektrochem.* **54** (1950) 485
18. H. Grubitsch, *Werkstoffe u. Korrosion*, **2** (1951) 85—89
H. Grubitsch, F. Tödt, *Werkstoffe u. Korrosion* **2** (1951) 415—16
19. H. Reischauer, *Z. physik. Chem. B* **26** (1934) 399
20. C. Wagner, *Z. Elektrochem.* **44** (1938) 507
21. W. J. Müller, *Korrosion u. Metallschutz* **16** (1940) 371
22. W. Köster, G. Tammann, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **123** (1922) 196
23. N. B. Pilling, R. Bedworth, *J. Inst. Metals* **29** (1923) 529
24. H. Freundlich, G. Patscheke, H. Zocher, *Z. physik. Chem.* **130** (1927) 289
25. A. Winkel, R. Haul, *Z. Elektrochem.* **44** (1938) 611—19
26. H. A. Miley, U. R. Evans, *J. Chem. Soc.* 1937 1295—98
27. F. Tödt, *Arch. Metallkunde* **1** (1947) 249—51
F. Tödt, *Arch. Metallkunde* **3** (1949) 273—78, 353—54
28. K. Wickert, H. Pilz, *Arch. Metallkunde* **3** (1949) 214—21, **2** (1948) 207
K. Wickert, E. Böhnert, H. Pilz, *Werkstoffe u. Korrosion* **1** (1950) 106—7
29. H. Grubitsch, H. Väyrynen, *Werkstoffe u. Korrosion* **2** (1951) 362—65
H. Grubitsch, *Suomen Kemistilehti A* **24** (1951) 162—75

Om de termodynamiska egenskaperna hos några i absorptionstekniken använda lösningsmedel*

(On the Thermodynamic Properties of Some Solvents Used in Absorption Technique)

T. Brehmer och P. Ruuskanen

Tekniska Högskolan, Helsingfors

Vid rening och tillvaratagande av gaser samt inom kyltekniken användes vätskor och koncentrerade lösningar av de mest olika slag, även vid lösandet av ett och samma problem. Exempelvis användes eller har använts i storindustriell skala för absorption av SO₂ eller rostgaser: koncentrerade Al₂(SO₄)₃ lösningar, xylidin, vatten, dimetylanilin, (NH₄)₂SO₃ — lösningar m.fl. Avgörande för lösningsmedlens lämplighet är ofta, icke en stor absorptionskapacitet och möjligheten att lätt återvinna det absorberade, utan beständigheten, lösningarnas korroderande egenskaper och frågan om bireaktioner och anrikningar av främmande ämnen. Inom absorptionskyltekniken måste i allmänhet en stor absorptionsförmåga fordras, kemiskt sett äro problemen i denna teknik enklare då det i allmänhet är fråga om system med blott två komponenter.

De termodynamiska egenskaperna (t.ex. absorptionsvärmets, utkokningsvärmets) spelar en stor roll; inom industriella absorptionsförfaranden finnes vanligen billigt avvärme och möjlighet till användandet av värmeväxlare. I kyltekniken, isynnerhet om det är fråga om hushållsanläggningar, livsmedelstekniska anläggningar och konditioneringsanläggningar måste synnerligen »ekonomiska» termodynamiska egenskaper fordras. Av system, som vi undersökt i avseende å deras lämplighet för absorptionskyltekniska ändamål, kan nämnas: metyleter-ättiksyra, metyleter-svavelsyra, svaveldioxid-dimetylanilin m.fl. Även system med tre komponenter kunna tänkas vara användbara

* Utdrag ur ett föredrag av T. Brehmer på Finska Kemistsamfundets möte den 20 april 1951

t.ex. metyleter + metylklorid — dietylglykoldietyleter (eller »cellosolver») m.fl. Då systemet SO₂-dimetylanilin i flere avseenden är intressant, lämna vi en redogörelse för några undersökningar av detta system.

Användningen av dimetylanilin, aminer och aminoderivat som lösningsmedel för SO₂ är allmänt bekant. Forskare som undersökt sådana system i ett eller annat avseende äro: J. R. Bright o. J. Jasper¹, H. W. Foote o. J. F. Fleischer², A. E. Hill o. Thomas B. Fitzgerald³, F. L. Campbell o. W. C. Fernelius⁴, U. Ulich⁵, K. Cruse⁶, G. Jander⁷, K. Wichert⁸, J. R. Bright o. W. Fernelius⁹, C. Bateman, E. D. Hughes, C. A. Ingold¹⁰, Boessneck¹¹ och F. Feigl o. E. Feigl¹² m.fl. Anmärkningsvärt är, att systemet SO₂-dimetylanilin inte, oss veterligt, undersökts inom ett område där koncentrationen av båda komponenterna är ungefär lika. Vi hava därför undersökt detsamma inom detta koncentrationsområde och speciellt har det integrala lösningsvärmets ävensom trycket hos SO₂-diametylanilinslösningen intresserat oss. I någon mån ha vi undersökt korrosionen, ledningsförmågan och det spec. värmets i sådana lösningar. Vi ha gjort dessa undersökningar för att orientera oss i frågan om systemets lämplighet i absorptionskyltekniken.

Följande symboler komma att användas:

dma	= dimetylanilin, dea = dietylanilin
V	= spänning i volt
A	= strömstyrka i amp.
C	= kalorimeters kapacitet i kal/C°
n o. n'	= lösningsmedlets och SO ₂ 's motal
t	= temperatur i C°
T	= absolut temperatur
W _L ⁱ	= integralt lösningsvärme i kal
Q	= det Jouleska tillförda värmets
Δi	= entalförändring i kal.
W _L ^d	= det differentiella lösningsvärmets, W _D ^d = det differentiella utspädningsvärmets.
L	= ångbildningsvärme eller kondensationsvärme, q = värmemängd i kal
T _B	= ur tid-temperaturdiagrammet erhållna temperaturdifferenser (med Beckmann termometer)
\bar{C}	= specifika värmets i kal/g, C _i = spec. värmets i kal/mol.
p	= tryck i atm. π = inre tryck i atm.
κ	= ledningsförmågan i Ω ⁻¹ cm ⁻¹
b	= van der Waals korrektion, v = molvolym.

Vi sammanföra n mol lösningsmedel och n' mol SO₂, vilka representera ett system. Förändringen av systemets entalfi är en funktion av n och n', (parametern t hålles konstant)

$$\Delta i = F(n, n')$$

Variablernas antal kan minskas om vi införa den nya variabeln

$$\frac{n}{n'}. \text{ Vi ha}$$

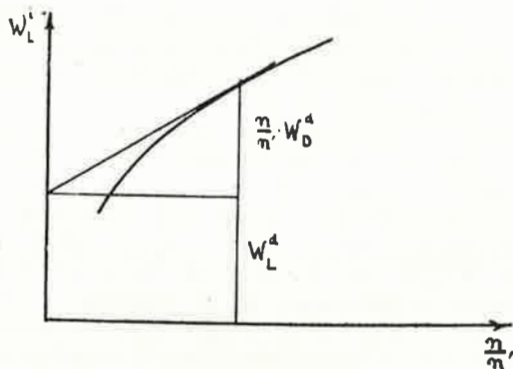


Fig. 1

Sammanhanget mellan W_L^i , W_L^d och W_D^d

$\Delta i = k \cdot f_1 \left(\frac{n}{n'}\right)$ där k är en konstant. Vi finna att vi kan sätta

$$\Delta i = n' \cdot f \left(\frac{n}{n'}\right)$$

Definitionen av det integrala lösningsvärmets är

$$W_L^i \equiv - \frac{\Delta i}{n'} = - f \left(\frac{n}{n'}\right)$$

Om vi experimentellt bestämma $f \left(\frac{n}{n'}\right)^*$, kunna vi beräkna huru mycket värme måste tillföras systemet vid en förändring av $\left(\frac{n}{n'}\right)_1 \rightarrow \left(\frac{n}{n'}\right)_2$ dvs. vid utdrivandet av en given mängd löst gas.

Ur definitionslikheterna

$$\frac{d\Delta i}{dn'} \equiv - W_L^d, \quad \frac{d\Delta i}{dn} \equiv - W_D^d$$

kunna, om funktionen $f \left(\frac{n}{n'}\right)$ är bekant, de differentiella lösnings- och utspädningsvärmena beräknas. Man finner också

$$W_L^i = W_D^d + \frac{n}{n'} \cdot W_D^d$$

I figur 1 är en grafisk framställning av likheten. 13, 14, 15, 16

* I det experimentella avsnittet redogöra vi för bestämningsmetoden av $f \left(\frac{n}{n'}\right)$.

Experimentell del

1) Det integrala lösningsvärmets

Metoden, som vi använt för bestämmandet av det integrala lösningsvärmets, påminner om Felsing och Stiles metod.¹⁷ Då vi avse en orientering ha vi lagt mera värde på en snabb metod än på noggrannhet.

I figur 2 se vi kalorimeteranordningen, som vi använde i försöken. Kalorimetern befann sig i en termostat ävenså ledningen, genom vilken SO_2 inleddes i termostats reaktionskärl.

Kalorimeterns kapacitet bestämdes då reaktinskärl var påfyllt med 10 g dma, med 10 g dea eller med 10 g fyllningar SO_2 -dma och SO_2 -dea lösningar av olika koncentration. Dessa bestämmingar företogs vid 10° och 35° C. Avläsningen av Beck-

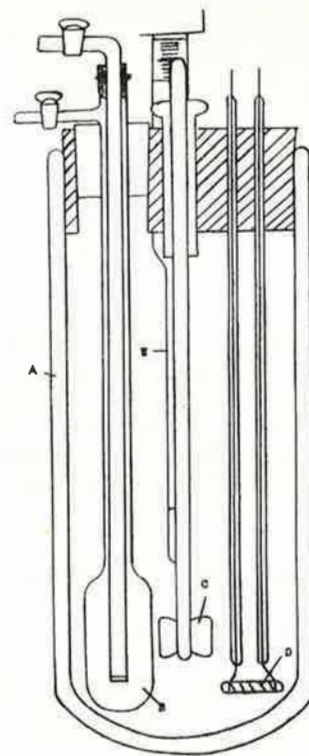


Fig. 2

Kalorimetern. A termosflaska, B reaktionskärl, C omrörare, D motstånd, E. Beckmann termometer.

mann termometern företogs utan katetometer, noggrannheten av volt- och ampermetern kontrollerades med tillhjälp av normal v- och a-metrar. Någon felvisning hos a-metern kunde inte konstateras inom avläsningsnoggrannhetens område, v-metern visade 0,05 volt för litet, vilket fel korrigerades vid mätningarna. Avläsningen skedde med en noggrannhet av 0,01 V och 0,01 A. Under försöken varierade strömstyrkan i området 2,31—2,32 A. och spänningen i området 5,66—5,70 V. Medelvärde av effekten under tidsintervallet beräknades med en noggrannhet, som motsvarade avläsningsnoggrannheten. Tiden upptogs med ett ur, som kontrollerats mot en kronometer medelst ett koencidens förfarande. Strömmen var slutet i motståndet under 8 minuter. I Tabell 1 återges resultaten av kapacitetsbestämningen.

Tabell 1.

Försök N:o	t	Lösningsmedel	$\frac{n}{n'}$	T _B	Q	C
1	10°	dea	∞	2.82	1.52(5)	539
2	10°	dea	0,49	2.83	1.52(5)	538
3	10°	dma	∞	2.83	1.52(5)	538
4	10°	dma	0,48	2.82	1.52(5)	539
5	35°	dea	∞	2.83	1.52(5)	538
6	35°	dea	1,46	2.84	1.52(5)	537
7	35°	dma	∞	2.84	1.52(5)	537
8	35°	dma	0,93	2.84	1.52(5)	537

Ur tabellvärdena framgår, om man ställer dem i relation till det specifika värmets och spec. vikten hos lösningarna, att kapacitetsvärdet enligt mätningen N:o 1 utfallit för stort i jämförelse med värdet enligt mätning N:o 2. Storleken av »felet» motsvarar dock det ur de olika mätnoggrannheterna beräknade försöksfelet. Vi kunna uppskatta övre gränsen för det härledda försöksfelet ur

$$\Delta C \sim Q'_V (V_1 A_1 T_B) dV + Q'_A (V_1 A_1 T_B) dA + Q'_{T_B} (V_1 A_1 T) dT_B$$

$$\text{härur } \Delta C \sim 4l [AdV + VdA - \frac{VA}{T_B} dT_B]$$

$$\text{vari } dV < 0,01, dA < 0,01, dT_B \leq 0,015,$$

$$V \sim 5,7, A \sim 2,32, T_B \sim 2,82$$

I ogynnsammaste fall, d.ä. då dA och dV har samma tecken och dT_B motsatt och då dA, dB och dT_B ha maximalt absolut

värde är således $\Delta C \sim 5 \text{ kal/C}^\circ$ ett fel som i verkligheten knappast inträffar. *)

Vi hava i alla följande försök och beräkningar använt ett kapacitetsvärde av 538 kal/C^o, därvid begå vi ett variabelt teoretiskt fel som dock < 3 kal/C^o, vilken noggrannhet är tillräckligt i området ($0,4 < \frac{n}{n'} < 1$). Vi uppskatta det härledda försöksfelet hos lösningsvärmets i detta område.

$$\Delta W_4^i \sim 13 T_B dC + 13 C dT_B \sim 13 \cdot 2,5 \cdot 5 + 13 \cdot 538 \cdot 0,2 \sim 300.$$

Då lösningsvärmets är av storleksordningen 8.000—10.000 kal/mol kunna vi anse att i det angivna området felet < 5 %. Bestämningen av lösningsvärmets utfördes på följande sätt: Först infördes en avvägd mängd (10 cm³) dma eller dea i reaktionskärlet. Därefter insattes reaktionskärlet i kalorimetern och efter det gången av densamma hade utjämnat sig, inleddes SO₂ med den temperatur vid vilken lösningsvärmets skulle bestämmas. T_B bestämdes ur kalorimeterdiagrammet, och den inledda mängden SO₂ uppvägdes.

Tabell 2

Försök	t°	Lösn. medel	$\frac{n}{n'}$	W _L ⁱ	Försök	t°	Lösn. medel	$\frac{n}{n'}$	W _L ⁱ
1	10°	dma	0.454	9560	16	22°	dma	1.040	11800
2	»	»	0.400	9200	17	»	»	1.300	12200
3	»	»	0.480	9620	18	»	»	2.03	12300
4	»	»	0.576	10350	19	»	»	2.96	12400
5	»	»	0.670	10800	20	»	»	3.92	11850
6	»	»	0.927	12020	21	35°	»	0.820	10200
7	»	»	1.095	12150	22	»	»	0.860	10400
8	»	»	1.36	12700	23	»	»	0.930	10720
9	»	»	2.41	12800	24	»	»	0.990	10870
10	»	»	3.59	12700	25	»	»	1.08	11200
11	22°	»	0.59	9700	26	»	»	1.22	11270
12	»	»	0.660	10300	27	»	»	1.37	11480
13	»	»	0.730	10500	28	»	»	1.65	11550
14	»	»	0.780	10900	29	» ö	»	2.20	11480
15	»	»	0.890	11200	30	»	»	3.66	11300

* Antaga vi att kapacitetsvärdet t.ex. i den andra mätningen utfallit utan fel, och beräkna vi på grund av det specifika värdet hos reaktionskärlets innehåll och ur det som rätt antagna kapacitetsvärdet, kapaciteten i de andra försökerna (vid lika t) finna vi att avvikelserna från tabellvärdena är ≤ 2,5 kal/C^o förutsatt att vi vid inledandet av SO₂ hålla rätt temperatur. I det för oss viktiga området $0,4 < \frac{n}{n'} \leq 1$ är denna noggrannhet tillräcklig.

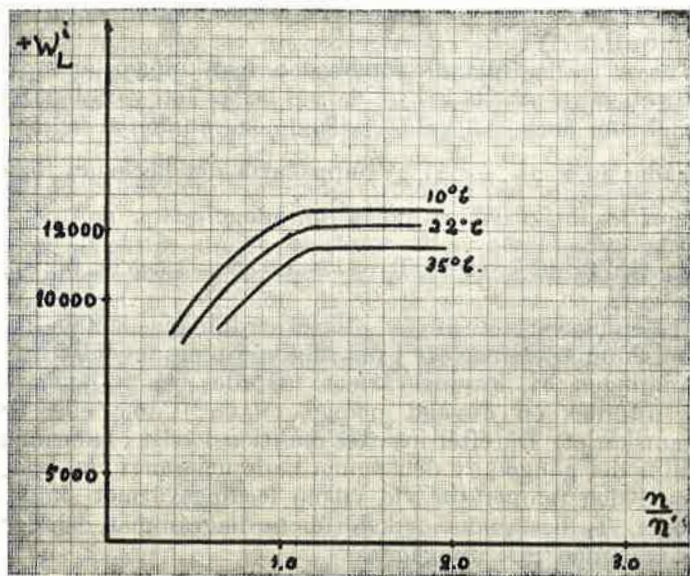


Fig. 3

Integralt lösningsvärme för SO₂ i dma vid 10°, 22° och 35° som funktion av $\frac{n}{n'}$.

Felen som härröra ur variationen i omrörarens rotationshastighet (spänningen konstant) och ur vägningarna av SO₂ och dma resp. dea kunna försummas, det största funktionella felet kommer ur termostatens temperaturvariation.* Vi ha uppskattat det totala mättingsfelet, alltså summan av de funktionella och härledda försöksfelen till ~ 5 % i det ovan nämnda $\frac{n}{n'}$ området.

För större $\frac{n}{n'}$ värden kan felet stiga till nästan 20 %.

I tabell 2 återges värden av det integrala lösningsvärmets enligt försöken. I figur 3a ha vi interpolerat och extrapolerat lösningsvärmets som funktion av temperaturen för parametervärdena $\frac{n}{n'} = 0.847$, $\frac{n}{n'} = 0.725$.

* Detta fel kan bestämmas genom observation av den tid, som förflyter mellan två in- och utkopplingar av den bekanta strömmen i termostatvärmaren och kylslingans flöde, kylvattnets temp. och termostatens ungefärliga vattentvärde.

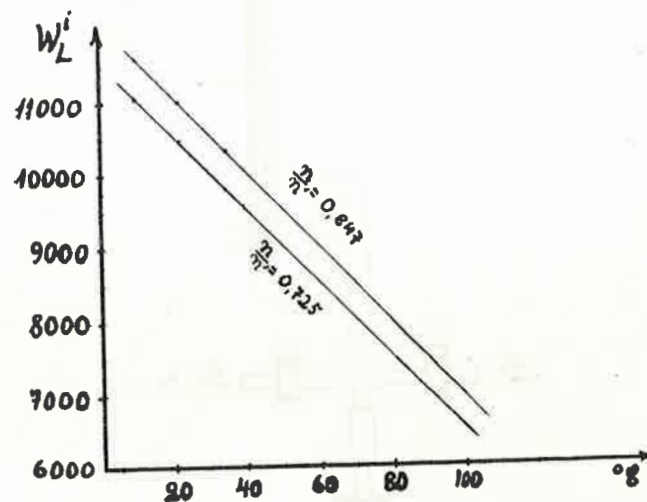


Fig. 3 a

Integralt lösningsvärme för SO₂ i dma som funktion av temperaturen, $\frac{n}{n'}$ värdena äro 0,847 och 0,725.

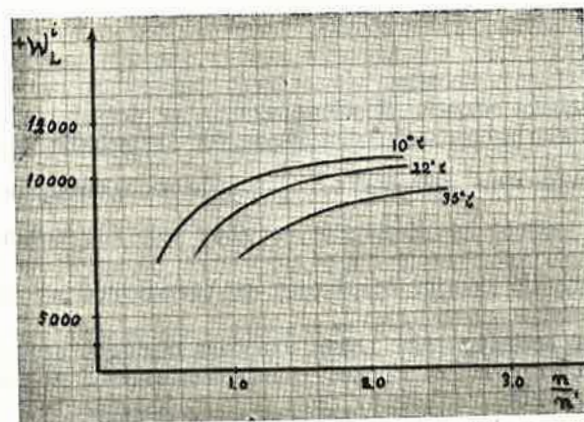


Fig. 4

Integralt lösningsvärme för SO₂ i dea vid 10°, 22° och 35° som funktion av $\frac{n}{n'}$.

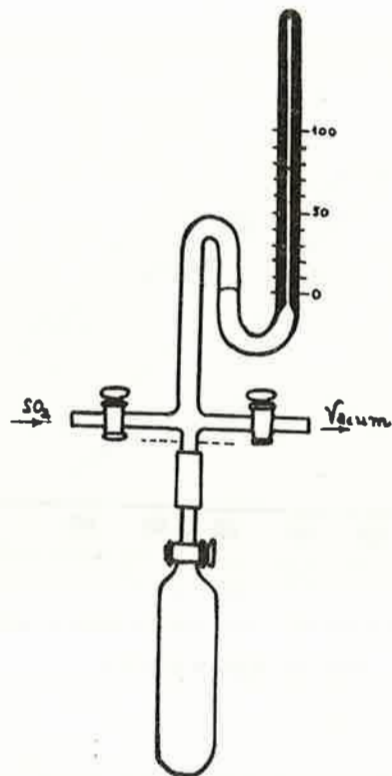


Fig. 5

Apparat för bestämning av ångtrycket ovanför dma-SO₂ och dea-SO₂ lösningar.

2. *Specifika värmnet.* Bestämningarna av detsamma utfördes med en kalorimeter, som vi byggde för att erhålla noggranna värden. Vid 20° C och vid ett $\frac{n}{n'}$ värde av 0,66 funno vi att specifika värmnet hos lösningen var 0,69 kal/° C/g vilket någorlunda väl överensstämmer med de värden på specifika värmnet, som vi erhålla genom beräkning ur variationen av lösningsvärmnet med temperaturen.*

3. *Tryckmätningarna.* Dessa utfördes tämligen analogt med J. Fleische's och H. W. Footes¹⁸⁾ mätförfaranden. Anordningen som vi använde framgår ur figur 5. Tryckskalan bestämde vi

$$* \text{ Vi finna lätt } C_i = \frac{10^\circ W_L^i - 22^\circ W_L^i}{t} + 0.66 \cdot C_{\text{dma}} + C_{\text{SO}_2} \text{ vid detta } \frac{n}{n'} \text{ värde. Härur } C_i \sim \frac{700}{12} + 42,6 \sim 101$$

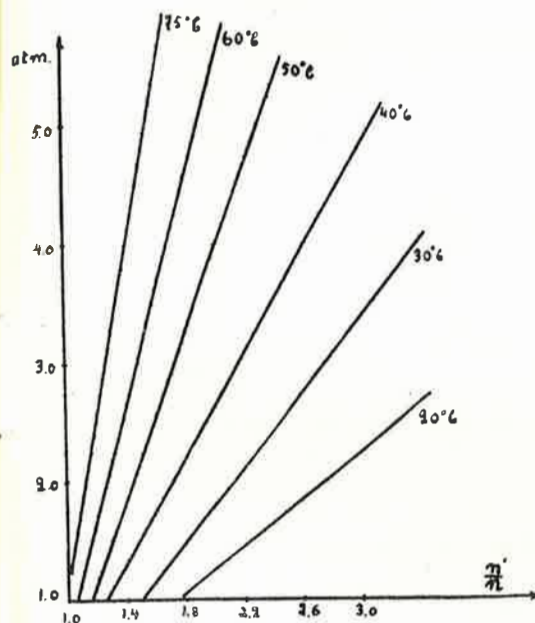


Fig. 6

Trycket över SO₂-dma lösning som funktion av $\frac{n'}{n}$

Märk: vi ha använt som argument $\frac{n'}{n}$ och icke $\frac{n}{n'}$ i detta fall.

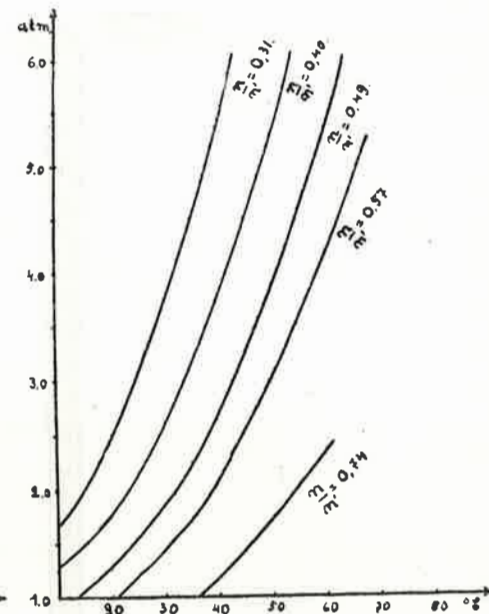


Fig. 7

Trycket över SO₂-dma lösningen som funktion av temperaturen.

empiriskt med tillhjälp av svaveldioxid och med etyleter vilkas ångtryck äro väl kända. Apparats nedre del (blåsan) placerades i en termostat. Trycket avlästes från den empiriska skalan. För varje fyllning av blåsan (med dma + SO₂ i ett visst förhållande) med bestämt $\frac{n}{n'}$ värde avlästes trycket vid flere temperaturer.

Inalles gjordes mätningar vid 10 olika $\frac{n}{n'}$ värden. $\frac{n}{n'}$ värdena bestämdes medelst tre vägningar av blåsan, som tom, med dma och efter tryckmätningen med dma + SO₂. Resultaten framgår ur figur 6 och 7.

4. *Specifika vikten.* Denna bestämdes med det i figur 8 avbildade mättkärl. Noggrannheten är icke stor, ungefär 0,01 enheter. Värdena av specifika vikten framgår ur den grafiska framställningen i bild 9. I det uppvägda mättkärl påfylldes

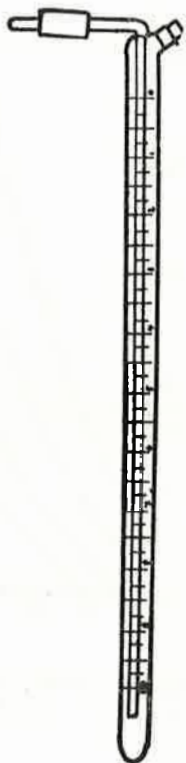


Fig. 8
Måttkärl för bestämning
av spec. vikt.

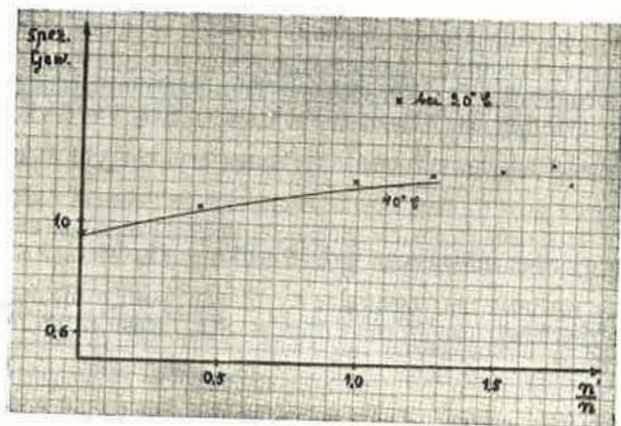


Fig 9
Spec. vikten av dma-SO₂ lösningen

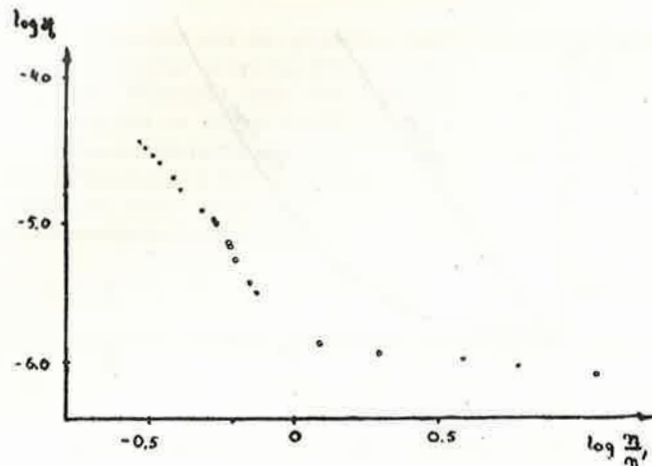


Fig. 10
log z som funktion av $\log \frac{n}{n'}$.
x värdena vid 0° C
o " 20° C.

först dma. Därefter uppvägdes detsamma. Härefter inleddes SO₂ omskakades och uppvägdes ånyo. Måttkärlet placerades i termostat och volymen avlästes efter cirka 1/2 timme.

5. *Ledningsförmågan.* Denna bestämdes med ett elektrodkärl, som tillverkats för detta ändamål. Elektrodkärls kapacitet bestämdes i tre olika ledningsförmågeområden. Mätningar utfördes vid 0° och 20° C. Mätningarna i området för mycket låg ledningsförmåga äro onoggranna. I figur 10 avbildas log z som funktion av $\log \frac{n}{n'}$.

Vi avbildar ännu ett diagram över det av Hill och Fitzgerald¹⁹⁾ bestämda trycket av SO₂-dma lösningar.

Användning av mätresultaten.

Ur mätresultaten kunna vi avgöra huruvida systemen SO₂-dma och SO₂-dea eventuellt äro användbara för kyltekniska ändamål. Vi ha för den skull jämfört systemens egenskaper med systemets NH₃-H₂O och beräknat tryck, värmeåtgång vid utkokning, flöde av kylmediet och flöde av absorptionsmedel, under antagandet av -5° C förångningstemperatur och 40° i absorberern och lika kyleffekt i alla tre systemen. Vid använd-

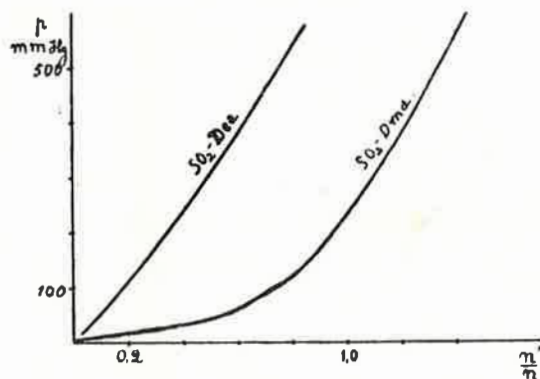


Fig. 11

Tryck över SO₂-dma lösningar enl. Hill och Fitzgerald t° = 25° C

ningen av systemet SO₂-dma måste absorptionsmedelflödet vara 4 ggr större än motsvarande flöde vid användningen av NH₃-H₂O systemet. Trycket är däremot i förra fallet ungefär 50 % av trycket i en NH₃-H₂O apparat, och för utkokning är värmeförbrukningen ungefär 1/2 av utkokningsvärmeförbrukningen i NH₃-H₂O systemet. Förrän man drager säkra slutsatser över användbarheten av systemet SO₂-dma måste absorptionshastigheten (diffusionen), värmeledningsegenskaperna, lösningsvärmets vid höga temperaturer o.s.v. undersökas. Dea-SO₂ lösningarna kunna troligen inte användas för kyländamål, då de skulle arbeta ytterst oekonomiskt.

Överblick av resultaten.

Följande kan fastställas. Tryckfunktionen $p(\frac{n}{n'})$ och $W_L^i(\frac{n}{n'})$ för dma-SO₂ förändra karaktär vid argumentvärdet $\frac{n}{n'} \sim 1,2$, ledningsförmågan vid $\frac{n}{n'} \sim 0,9$. En tämligen stark volymkontraktion äger rum då man upplöser SO₂ i dma till låga och medelhöga konc. Om man grovt extrapolerar i fig. 3 W_L^i för $\frac{n}{n'} \rightarrow 0$ erhåller man värden på 6.000—5.500 kal, d.ä. värden som närmar sig värdena av kondensationsentalfin på SO₂ vid de ifrågasvarande temperaturerna. Detta är däremot inte fallet med W_L^i för systemet med SO₂-dea, vilket tydligt framgår ur fig. 4.

Det är sannolikt att de plötsliga förändringarna i kurvornas förlopp återspeglar inträdandet av ett nytt reaktionsförlopp i lösningarna. Formellt kan det integrala lösningsvärmets anses vara en summa av SO₂:s kondensationsvärme, av solvatationsvärmets, dissociationsvärmets (reaktionsvärmets) och blandningsvärmets. Processerna som ge upphov till de olika värmen kunna svårigen »in casu» avgränsas från varandra.

Kondensationsvärmets kunna vi skriva under formen:

$$L = \pi \cdot v_0 + q + p(v-v_0) 20) *$$

där v₀ och v äro molvolymerna hos de värskeformiga och gasformiga faserna. En plötslig förändring av $\frac{dL}{d(\frac{n}{n'})}$ kan sökas i

förändringarna av $\pi(\frac{n}{n'})$, v₀($\frac{n}{n'}$) och q($\frac{n}{n'}$). En överslagsberäkning** av v₀ visar att vid $\frac{n}{n'} \sim 1$, v₀ inte förändrar sig snabbt och är av storleksordningen 37 · 10⁻³l. Vid mindre $\frac{n}{n'}$ ökas v₀. En ökning av v₀ i uttrycket

$$\pi = \frac{RT}{v_0} (\ln \frac{RT}{p(v_0-b)} - 1)$$

verkar förminskande på L, b är obekant och vi kunna alltså inte numeriskt beräkna $\frac{d\pi}{d(\frac{n}{n'})}$.

q:s värde och dess variation är svår att beräkna. En grov uppskattning av L ur $q \sim 1/3 L$ ger 9.000 kal, vilket inte ens har formellt värde då vi förutsatt en existens av SO₂ med föreskrivna egenskaper.

Förändringen i $\frac{dW_L^i}{d(\frac{n}{n'})}$ kunna vi också söka i en påbörjad disso-

ciation eller i en förändrad solvation. Solvationen kunde eventuellt bestämmas ur värdena av det osmotiska trycket.²¹⁾ Det synes oss dock möjligt att ge en formellt motsägelslös

* q är skillnaden i molekylernas kinetiska energi vid övergången från gas till vätska.

** Grundad på delvis »lösa» antaganden.

framställning av tillståndet i lösningarna (inom ett brett $\frac{n}{n'}$ område), grundad på nya precisa mätningar av de termodynamiska egenskaperna * och på våra mätningar av lösningarnas absorptionsspektras intensiteter.

Summary

The integral dissolution heat of the SO₂-dimethylaniline system has been determined. The possibility of using this system in refrigeration technique is discussed.

Litteratur

1. *J. Am. Chem. Soc.* **63**, (1941), 3486—88.
2. » » » » **56**, (1934), 870—3.
3. » » » » **57**, (1935), 250—4.
4. US. Pat. 2, 381, 257 (7.8.1945).
5. *Z. Elektrochem.* **39**, (1933) 487.
6. *Z. Elektrochem.* **47**, (1941), 411, **46** (1940) 571.
7. *Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln*. Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1949, S. 284.
8. *Z. physik. Chem. (A)* **178**, (1936), 57—73.
9. *J. Am. Chem. Soc.* **65**, (1943), 637—639.
10. *J. Chem. Soc. (London)* 243, (1944), 243—7.
11. *Ber.* **21**, (1888), 1906.
12. *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **203**, 57—63.
13. Sosnick, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 2255, (1927).
14. Randall, Rossini, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 323, (1929).
15. Young, Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3024, (1932).
16. Koenig, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, (1936), 317.
17. *J. Am. Chem. Soc.* **48**, (1926), 1544.
18. *J. Am. Chem. Soc.* **53**, (1931), 1752.
19. *J. Am. Chem. Soc.* **57**, (1935), 250.
20. Hällström, *Ann. Acad. Sc. Fennicae A. II* 5. (1942).
21. Hällström, *Ann. Acad. Sci Fennicae A. II* 4. (1942).

* Främst integralt lösningsvärme, spec. värme, spec. volym.

Kemikalier för industrin



BANG & Co AKTIEBOLAG

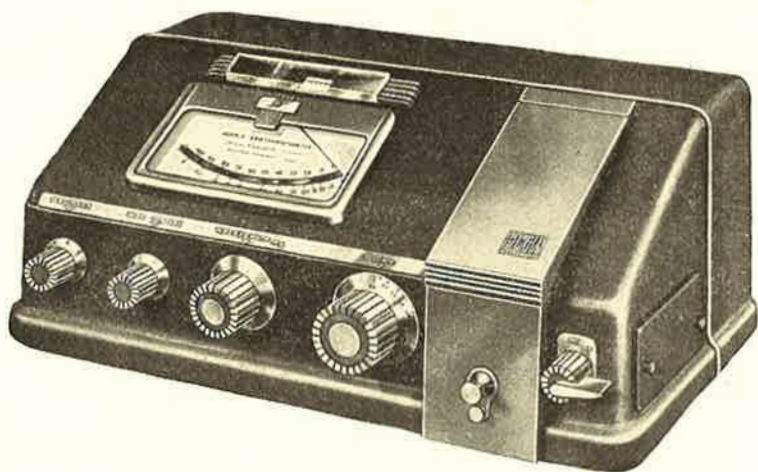
Helsingfors

Telef: Växel 61041

BECKMAN

SPEKTROFOTOMETER

modell B



Avsedd för både spektrofotometriska och
kolorimetriska arbeten.

Mätområde 320—1 000 millimikron.

Reflektionstillägsats med integrerande sfär för mätning av färg
och reflektionsförmåga hos tyger, papper, cellulosa m.m.

Flamtillsats för bestämning av metaller i lösningar.



G. W. BERG & Co

Helsingfors

Fabiansg. 14

Tel. 68 15 41