

## V. Vorlesung.

### Beispiele von Reaktionen, die unter Änderung der Molekühlzahl verlaufen.

Die zweite Klasse von Fällen, bei denen  $\Sigma \nu'$  nicht Null ist, sondern die Molekühlzahlen während der Reaktion sich ändern, erfordert zunächst wieder eine kleine Vorbetrachtung. Da hier der Druck maßgeblich ist, so benutzen wir nach früherer Begründung (S. 52) Partialdrucke in unseren Gleichungen. Dieser Gebrauch wird nicht allgemein geteilt. Durch Le Chatelier und Planck ist es vielfach üblich geworden, die sog. »numerischen Konzentrationen« zu verwenden. Diese sind mit den Partialdrucken beim Gesamtdrucke von 1 Atm. identisch und bei abweichendem Druck gleich dem Quotienten aus Partialdruck und Gesamtdruck. Bezeichnet man die numerischen Konzentrationen mit  $\bar{c}$ , so ist z. B. im Falle der Kohlensäurebildung, wenn  $P$  den Gesamtdruck darstellt:

$$\bar{c}_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{P}, \quad \bar{c}_{\text{CO}} = \frac{p_{\text{CO}}}{P} \quad \text{und} \quad \bar{c}_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2}}{P}$$

also

$$\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{\bar{c}_{\text{CO}_2} \cdot P}{c_{\text{CO}} \cdot P \cdot (\bar{c}_{\text{O}_2} \cdot P)^{1/2}} = \frac{\bar{c}_{\text{CO}_2}}{c_{\text{CO}} \cdot \bar{c}_{\text{O}_2}^{1/2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{P}}$$

Bildet man nun den Ausdruck für die Reaktionsenergie der Kohlensäurebildung, so erhält man mit den numerischen Konzentrationen<sup>1)</sup>:

$$A = Q_0 - \sigma'_p T \ln T - \sigma'' T^2 - R T \ln \frac{\bar{c}_{\text{CO}_2}}{c_{\text{CO}} \cdot \bar{c}_{\text{O}_2}^{1/2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{P}} + \text{const. } T$$

<sup>1)</sup> Plancks Gleichgewichtsdefinition lautet (Thermodynamik II. Aufl., 1905, § 241):

$$\bar{c}_1^{\nu'_1} \cdot \bar{c}_2^{\nu'_2} \dots = a \left( \frac{T}{p} \right)^{\nu_1 + \nu_2 + \dots} \cdot e^{-\frac{b}{T}} \cdot T^c$$

Vorbemerkung  
über die numeri-  
schen Konzen-  
trationen.

oder

$$A = Q_0 - \sigma'_p T \ln T - \sigma'' T^2 + RT \ln P^{1/2} - RT \ln \frac{\bar{c}_{CO_2}}{c_{CO} \cdot c_{O_2}^{1/2}} + \text{const. } T.$$

Das Resultat besteht, wie man sieht, darin, daß der Einfluß des Druckes in dem Gliede  $RT \ln P^{1/2}$  einen besonderen Ausdruck erhält, während er bei unserer gewohnten Schreibweise

$$A = Q_0 - \sigma'_p T \ln T - \sigma'' T^2 - RT \ln \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}} + \text{const. } T$$

nicht eigens herausgehoben ist. Es wird im folgenden von dieser Umformung nicht Gebrauch gemacht.

Dies geht ohne weiteres in unsere Formel über, wenn wir zunächst die Logarithmen bilden:

$$\Sigma \nu' \ln c^i = \ln a + \Sigma \nu' \ln T - \Sigma \nu' \ln p - \frac{b}{T} + c \ln T.$$

Hier stellt  $p$  den Gesamtdruck dar, der mit den numerischen Konzentrationen zusammengesetzt werden kann. Damit folgt:

$$0 = \ln a + \Sigma \nu' \ln T - \Sigma \nu' \ln p - \frac{b}{T} + c \ln T.$$

Hier bedeutet nun  $\Sigma \nu' \ln p^i$  die Gleichgewichtskonstante  $K_p$ . Der Wert  $-b$  ist von Planck definiert als  $Q_0/R$  in unseren Zeichen. Der Wert  $-c$  ist von ihm definiert als  $\sigma'_v/R$  in unseren Zeichen. Führen wir dies ein, so wird:

$$0 = \frac{Q_0}{RT} - \frac{\sigma'_v}{R} \ln T + \Sigma \nu' \ln T - \Sigma \nu' \ln p^i + \ln a.$$

Beachten wir, daß, wie wir früher (S. 52) sahen;

$$\sigma'_p = \sigma'_v - R \Sigma \nu'$$

und führen wir dies ein, indem wir zugleich mit  $RT$  multiplizieren, so folgt:

$$0 = Q_0 - \sigma'_p T \ln T - RT \Sigma \nu' \ln p^i + (R \ln a) T.$$

Die Gleichung ist also mit der unseren völlig gleichbedeutend. Nur ist der spezielle Wert  $A = 0$ , der für das Gleichgewicht gilt, eingesetzt und  $\sigma''$  als Null betrachtet. Ferner steht statt unserer Konstante der Ausdruck  $R \ln a$ , in dem  $a$  ebenfalls eine Konstante bedeutet, die lediglich aus rechnerischen Bequemlichkeitsgründen so gewählt ist. Planck vernachlässigt bei den Anwendungen allgemein den Unterschied der spez. Wärmen bei konstantem Volumen, nimmt also an, daß die Wärmetönung  $Q_0$  die Wärmetönung bei konstantem Volumen bei allen Temperaturen darstellt. Der zur Begründung angeführte »Erfahrungssatz«, daß die spez. Wärme eines Elementes in seinen verschiedenen Verbindungen denselben Wert hat, wird von Planck selbst (l. c. § 51) nur als eine erste Näherung aufgefaßt. Über die Geschichte dieses Satzes siehe S. 66.



Übersicht der  
Beispiele.

Wir besprechen nunmehr nach einer kurzen Betrachtung einschlägiger Verhältnisse bei Stickstoff-Sauerstoffverbindungen fünf Beispiele nämlich:

1. Die Kohlensäurebildung aus Kohlenoxyd und Sauerstoff,
2. die Wasserbildung aus den Elementen,
3. den Deaconprozefs,
4. die Bildung von Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff,
5. die Bildung von Ammoniak aus den Elementen.

Stickstoff-  
dioxyd u. Stick-  
stofftetroxyd.

Den Schulfall der Gasgleichgewichte bei ungleicher Molekülzahl bildet die Entstehung von Stickstofftetroxyd aus Stickstoffdioxyd. Sie ist von Playfair und Wanklyn<sup>1)</sup>, von R. Müller<sup>2)</sup>, von Deville und Troost<sup>3)</sup>, von Ed. und Lad. Natanson<sup>4)</sup>, von Naumann<sup>5)</sup> und von Salet<sup>6)</sup> studiert, von Gibbs<sup>7)</sup>, Boltzmann<sup>8)</sup>, van 't Hoff<sup>9)</sup>, Swart<sup>10)</sup> und Schreber<sup>11)</sup> rechnerisch behandelt worden.<sup>12)</sup> Diese intensive Bearbeitung ist historisch für die Begründung der Lehre von den gaschemischen Reaktionen sehr wichtig gewesen. Wir wollen den Fall deshalb nicht ganz übergehen, aber nur kurz behandeln, da er unserem Interesse ferner liegt. Wir benutzen Daten über die Gleichgewichtskonstante, die Schreber<sup>13)</sup> aus Versuchen der Brüder Natanson kritisch berechnet hat.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 122, 245.

<sup>2)</sup> „ „ „ 122, 1.

<sup>3)</sup> Compt. Rend. 64, 237 (1867), vgl. auch Berl. Ber. 1878, 2045.

<sup>4)</sup> Wied. Ann. 24, 454 (1885) und 27 (1886), 606.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 1868, Suppl. VI, 205.

<sup>6)</sup> Compt. Rend. 67, 488.

<sup>7)</sup> Thermodynam. Studien, deutsch von Ostwald, S. 210 (Leipzig 1892).

<sup>8)</sup> Wied. Ann. 22, 72 (1884).

<sup>9)</sup> Studien zur chem. Dynamik von van t' Hoff-Cohen, Leipzig 1896. S. 156.

<sup>10)</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie 7, 120 (1891).

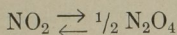
<sup>11)</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie 24 (1897), 651.

<sup>12)</sup> Man vgl. auch Nernst, Theor. Chemie, IV. Aufl., S. 437.

<sup>13)</sup> Schrebers Rechnung benutzt eine andere Definition der Gleichgewichtskonstante. Die seinige bezieht sich: 1. nicht auf die Bildung, sondern auf den Zerfall, 2. nicht auf  $\frac{1}{2}$  Mol  $N_2O_4$ , sondern auf 1 Mol, 3. ist seine Druckeinheit nicht die Atmosphäre, sondern das Millimeter Quecksilber. Demzufolge stehen unsere Gleichgewichtskonstanten zu denen Schrebers in folgendem Umrechnungsverhältnis:

$$K_p = \sqrt{\frac{760}{K_p \text{ (Schr.)}}}$$

Zunächst entspricht der Reaktion



die Gleichgewichtskonstante

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}^{1/2}}{p_{\text{NO}_2}}$$

Sie kann aus Messungen der Gasdichte des Gemisches abgeleitet werden, da im Fortgang der Stickstofftetroxydbildung die Dichte wächst.<sup>1)</sup>

Gleichgewichtskonstante im Falle der Stickstofftetroxydbildung.

Aus den Beobachtungen ergibt sich folgende Tabelle:

° C	T	$K_p$	$R \ln K_p$
0,00	273	8,06	4,132
18,3	291,3	3,71	2,598
49,9	322,9	1,116	0,218
73,6	346,6	0,544	-1,207
99,8	372,8	0,273	-2,568.

Den Dissoziationsgrad  $x$  bei einem Gesamtdruck  $P$  des Gemenges kann man mit Hilfe dieser Tabelle leicht aus der Gleichgewichtskonstante  $K_p$  berechnen, wenn man überlegt, daß sich der Gesamtdruck  $P$  aus den Partialdrücken von Stickstoffdioxid und Stickstofftetroxid zusammensetzt.

$$P = p_{\text{NO}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4}.$$

Ferner wird man erwägen, daß beim Spaltungsgrad  $x$  von einem ursprünglich vorhanden gedachten Mol Tetroxid  $1 - x$  Mole  $\text{N}_2\text{O}_4$  übrig und  $2x$  Mole  $\text{NO}_2$  entstanden sind. Es wird also der Gesamtdruck  $P$  ausgeübt durch  $1 - x + 2x$  d. i.  $1 + x$  Mole. Der Partialdruck  $p_{\text{NO}_2}$  aber wird durch die  $2x$  Mole  $\text{NO}_2$ , der Partialdruck  $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$  durch die  $(1 - x)$  Mole  $\text{N}_2\text{O}_4$  geübt. Da sich der Partialdruck zum Gesamtdruck verhält wie die Mole, welche ihn üben, zur Gesamtzahl der Mole, so ist

$$\frac{p_{\text{NO}_2}}{P} = \frac{2x}{1+x} \quad \text{und} \quad \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P} = \frac{1-x}{1+x}.$$

Die Gleichgewichtskonstante wird also dargestellt durch

$$\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}^{1/2}}{p_{\text{NO}_2}} = K_p = \frac{\left(\frac{1-x}{1+x}\right)^{1/2}}{\left(\frac{2x}{1+x}\right)} \frac{1}{P^{1/2}} = \frac{\sqrt{1-x^2}}{2x} \frac{1}{P^{1/2}}.$$

<sup>1)</sup> Wegen der Beziehung von Partialdruck und Dichte in diesem Falle siehe Nernst, theor. Chemie, IV. Aufl., S. 437.



Dissoziations-  
grad des Stick-  
stofftetroxydes.

Unter atmosphärischem Druck ist danach z. B. hälftige Spaltung des Tetroxydes ( $x = 0,5$ ) vorhanden, wenn die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  den Wert 0,865 besitzt, also nach der Tabelle etwa bei  $64^{\circ}$  C. Legt man andere Messungen der Dichte zugrunde, so findet man ein wenig andere Zahlen. Nach Deville und Troost (l. c.) wird z. B. die hälftige Dissoziation etwas früher erreicht, da bei  $60,2^{\circ}$  nach ihnen schon  $52,84\%$  ( $x = 0,5284$ ) gespalten sind. Die Gleichgewichtskonstante nimmt mit der steigenden Temperatur rasch ab. Damit rückt der Spaltungsgrad dem Werte eins immer näher. Die Formel läßt erkennen, daß er diesen Wert nie erreichen kann, da sonst (bei endlichem Druck) die Gleichgewichtskonstante den unmöglichen Wert Null ( $\ln K_p = -\infty$ ) erreichte. Die Spaltung geht aber bei  $150^{\circ}$  C schon so weit, daß wir sie als praktisch vollkommen bezeichnen dürfen. Nur unter ungemein hohen Drucken wird oberhalb  $150^{\circ}$  noch Tetraoxyd im Gase in nennenswerter Menge vorhanden sein.

Gehen wir zur Formulierung über, so ist mit Weglassung des Gliedes  $\sigma'' T^2$ , welches bei niedrigen Temperaturen immer nur kleinen Wert hat und im vorliegenden Falle auch auf keine Weise aus den Messungen erkennbar geworden ist:

$$A = Q_0 - \sigma'_p T \ln T - RT \ln \frac{p_{N_2O_4}^{1/2}}{p_{NO_2}} + \text{const. } T.$$

Im Gleichgewicht wird  $A$  Null und für das Verhältnis der Partialdrucke ist im logarithmischen Glied die Gleichgewichtskonstante zu setzen.

Wir erhalten dann

$$R \ln K_p = \frac{Q_0}{T} - \sigma'_p \ln T + \text{const.}$$

Man kann als erste Näherung annehmen, daß die spez. Wärme bei konstantem Volumen für  $NO_2$  und für  $1/2 N_2O_4$  gleich ist (siehe S. 66). Bei konstantem Druck wird erstere dann um  $R$ , letztere um  $1/2 R$  größer als bei konst. Volumen sein. Die Differenz  $\sigma'_p$  wird also den Wert  $R/2$  d. i. rund 1 haben. Schreiber hat im Anschluß an Planck mit dieser Annahme gerechnet. Er findet damit  $Q_0 = 6566$  cal. Bei konstantem Druck wäre danach die Bildungswärme von  $1/2$  Mol  $N_2O_4$  aus  $NO_2$  bei gewöhnlicher Temperatur 6860 cal. Die kalorimetrischen Bestimmungen führen auf die kleinere Zahl 6450 cal.

Führt man den Wert  $Q_0 = 6566$  und  $\sigma'_p = R/2$  in unsere Formel, so sieht man, daß ein sehr großer Wert für das konstante Glied derselben herauskommt, nämlich rund  $-14,3$ . Die Annahme, daß  $\sigma'_v$  Null ist, welche diesen hohen Wert verschuldet, ist aber nicht wahrscheinlich, da die spezifische Wärme kondensierter Gase bei konstantem Volumen erfahrungsgemäß oft kleiner ist als die Summe der spez. Wärmen der Komponenten.

Die thermodynamisch unbestimmte Konstante im Falle der Stickstofftetroxydbildung.

Man sieht dies an folgenden Beispielen, die ich der Zusammenstellung in Berthelots Thermochemie entnehme. (Alle Werte beziehen sich auf gewöhnliche oder wenig erhöhte Temperatur.)

	Wahre spezifische Wärme			
	der Komponenten		der Verbindung	
	Druck konst.	Volum konst.	Druck konst.	Volum konst.
$\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$\frac{6,83 + 3,41}{10,24}$	7,26	8,59	6,61
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$\frac{6,82 + 3,41}{10,23}$	7,25	8,65	6,67
$\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$	$\frac{3,42 + 10,23}{13,65}$	9,69	8,51	6,53
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{BrH}$	$\frac{9,7 + 6,64}{16,34}$	12,37	12,1	10,3

Es ist danach durchaus glaubhaft, daß die spez. Wärme des Stickstoffdioxides diejenige von  $\frac{1}{2}$  Mol Stickstofftetroxyd auch bei konstantem Volumen merklich übertrifft.

Für das Verhältnis der spez. Wärmen von  $\text{NO}_2$  bei konstantem Druck und Volumen ist nach den Brüdern Natanson 1,31 anzunehmen. Damit folgt, daß die spez. Wärme pro Mol  $\text{NO}_2$  bei konst. Volumen etwa 6,4 beträgt. Sie liegt also der der Kohlensäure und des Wasserdampfes nahe. Schätzen wir diejenige des Tetraoxydes etwa so hoch, wie die des Äthylenbromides also etwa zu 10, so wird der Unterschied der spez. Wärmen von 1 Mol  $\text{NO}_2$  und  $\frac{1}{2}$  Mol  $\text{N}_2\text{O}_4$  bei konstantem Volumen 1,4 und bei konstantem Druck 2,4. Setzt man also den Unterschied  $\sigma'_p$  gleich 2,4 und legt man die kalorimetrischen Daten für die Wärmetönung bei gewöhnlicher Temperatur und konstantem Druck zugrunde ( $Q_T = 6450$  cal.), so folgt  $Q_0$  zu 5730 cal., und man erhält:

Unterschied der spez. Wärmen im Falle des Stickstofftetroxydes.

$$R \ln K_p = \frac{5730}{T} - 2,4 \ln T + \text{konst.}$$



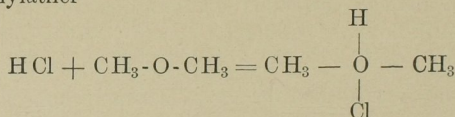
Man überzeugt sich leicht, daß man zu einer genügenden Übereinstimmung mit den Werten von  $R \ln K_p$  gelangt, welche die frühere Tabelle enthält, wenn man den kleinen Wert der Konstante  $-3,6$  annimmt. Man erhält so:

$t$ °C	$R \ln K_p$ nach früherer Tabelle	$R \ln K_p$ berechnet
0°	4,132	4,00
18,3	2,598	2,46
49,9	0,218	0,28
73,6	-1,207	-1,11
99,8	-2,568	-2,44

Genauere Übereinstimmung kann man im Hinblick darauf nicht verlangen, daß die Gase in dem untersuchten Intervall ihrem Kondensationspunkte sehr nahe sind. Bei ca. 25° C verflüssigt sich nämlich Stickstofftetraoxyd unter Atmosphärendruck. Sowohl die maximalen Arbeiten, wie die spez. Wärmen entsprechen aber in der Nähe des Kondensationspunktes nur ungenau den einfachen von uns zugrunde gelegten Gesetzen.<sup>1)</sup>

Analogien zum  
Falle des Stick-  
stofftetraoxydes.

Der Fall ist vom chemischen Standpunkt für eine Reihe anderer typisch, die man aber kaum zu den eigentlichen Gasreaktionen rechnet, obwohl sie im Prinzip gleichartig zu behandeln sind. Ich erwähne die Bildung des »Additionsproduktes« Salzsäuremethyläther



die Friedel<sup>2)</sup> dynamisch untersucht und Wegscheider<sup>3)</sup> an der Hand der Theorie durchgerechnet hat. Ebendahin gehört das Verhalten der Dämpfe von Phosphorpentachlorid<sup>4)</sup>,

<sup>1)</sup> Versucht man die für verschiedene Dissoziationsgrade von den Brüdern Natanson bestimmten Schallgeschwindigkeiten im Gase nach unseren Annahmen über die spez. Wärme zu berechnen, so findet man keine Übereinstimmung, wie nach den obigen Überlegungen natürlich erscheint. Die Behandlung des Falles ohne Benutzung des Gasgrundgesetzes giebt Swart (l. c.).

<sup>2)</sup> Friedel, Bull. soc. chim. 24, 160 und 241 (1875).

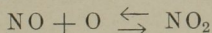
<sup>3)</sup> Wegscheider, Sitzungsber. Wiener Akad. 108 (1899). S. 119.

<sup>4)</sup> Historisches und Berechnung siehe Wegscheider. Wiener Akad. 108 (1899). S. 76.

Chlorammon und carbaminsaurem Ammoniak, die sehr leicht durch Wärme dissoziieren. Man erklärt diese Erscheinung vielfach durch die Lösung schwacher aber echter Bindungen zwischen Phosphortrichlorid und Chlor bzw. zwischen Salzsäure und Ammoniak oder Carbaminsäure und Ammoniak. Wo eine solche Annahme in die üblichen Valenzvorstellungen hingegen nicht paßt, wie bei der Essigsäure, die dicht oberhalb ihres Siedepunktes, wie das Stickoxyd, starke Neigung zur Polymerisation zeigt<sup>1)</sup>, nimmt man »Molekularverbindungen« an. Gelegentlich wandelt sich dann die Auffassung, wofür wir ein Beispiel beim Sauerstoff haben. Der zuvor erwähnte Salzsäure-Methyläther hiefs eine Molekularverbindung, solange man am zweiwertigen Sauerstoff festhielt. Jetzt pflegt man ihn als ein Salz des Methyläthers zu betrachten, nachdem v. Baeyer und Villiger<sup>2)</sup> die Vorstellung der Vierwertigkeit des Sauerstoffs zum Prinzip erhoben haben.

Grundsätzlich liegt die Sache an den Gleichgewichtskonstanten. Sind die Gleichgewichtskonstanten eines Stoffes in dessen zweiwertigen Verbindungen allgemein in der Nähe der gewöhnlichen Temperatur erheblich grofs, in seinen vier- und sechswertigen Verbindungen, aber klein, so sind die letzteren schwer zugänglich und in ihrer Stabilität begrenzt. Wo man dann eine solche Verbindung faßt, wird sie als Molekularverbindung angesprochen, um die einfache Vorstellung der Zweiwertigkeit nicht zu trüben. Den bestimmenden Einfluß auf die Gröfse der Gleichgewichtskonstanten übt bei tiefer Temperatur die Wärmetönung, da erst bei hoher Temperatur die Glieder  $\sigma'_p \ln T$  und  $\sigma'' T$  in unserer Formel grofs werden. Die Sache kommt also darauf hinaus, dafs man wesentlich solche Verbindungen als Molekularverbindungen ansieht, die sich mit kleiner Wärmeentwicklung bilden. Im Prinzip ist die Scheidung von echten und Molekularverbindungen durchaus willkürlich.

Der Fall des Stickstofftetroxydes gibt in diesem Zusammenhange noch zu einer weiteren Bemerkung Anlaß. Das aus dem Zerfall dieses Tetraoxydes hervorgehende Dioxyd, kann nämlich weiter in Monoxyd und Sauerstoff zerfallen. Die Gleichgewichtskonstante der Tetraoxydbildung ist bei 150° C schon sehr klein und das Tetraoxyd deshalb bei dieser Temperatur bereits »praktisch« vollkommen gespalten. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



Die Stickstoff-sauerstoffverbindungen im Zusammenhang betrachtet.

<sup>1)</sup> Daten und Berechnung. Nernst, Theor. Chemie, IV. Aufl. S. 480.

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 34 (1901), II, 2680.



Das Stickstoffdioxid. ist hingegen bei so tiefer Temperatur noch groß und das Dioxid deshalb noch stabil. Man kann für die Dioxidbildung aus Stickoxyd und Sauerstoff eine gleichartige Formel wie für die Tetraoxydbildung aus Dioxid auf Grund von Messungen auswerten, die Richardson<sup>1)</sup> über die Dampfdichten des Dioxides angestellt hat.

Die Spaltung des Dioxides beträgt bei 184° unter Atmosphärendruck erst 5%, während sie gegen 600° unter Atmosphärendruck »praktisch« vollständig wird.

Die wesentliche Ursache für die größere Stabilität des Dioxides erkennen wir in seiner viel höheren Bildungswärme. Die Bildungswärme von 1 Mol NO<sub>2</sub> aus NO + O beträgt nämlich bei gewöhnlicher Temperatur 13100 g-cal.

Das Stickoxyd. Man könnte nun schliessen, daß das Stickoxyd bei weiterer Temperatursteigerung seinerseits in Stickstoff und Sauerstoff zerfiele. Aber so liegt die Sache nicht. Denn wie wir in der vorigen Vorlesung sahen, ist die Gleichgewichtskonstante der Stickoxydbildung aus den Elementen bis 1800° C winzig und wächst von da ab.

Das Stickoxyd ist also unterhalb 1800° nur darum beständig, weil die Geschwindigkeit seines Zerfalls äußerst gering ist. Wenn die Zerfallsreaktion von NO nicht bis in das Gebiet intensivster Weißglut hinauf eine spezifisch kleine Geschwindigkeit hätte, so würde die Erwärmung das Stickstofftetraoxyd nicht in Dioxid und dieses nicht in Stickoxyd übergehen lassen, sondern beide würden in Stickstoff und Sauerstoff zerfallen.

Das Stickoxydul. Das Stickoxydul schliesslich, dessen Bildung aus den Elementen, wie die des Stickoxydes bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeabsorption erfolgen würde (— 18500 cal. pro Mol N<sub>2</sub>O bei konstantem Druck), besitzt gewiß wie das Stickoxyd ein Beständigkeitsgebiet bei höherer Temperatur. Wir wissen aber nur, daß es bei 900° C fast ganz in die Elemente zerfallen ist<sup>2)</sup>. Das Gebiet, in dem es sich aus den Elementen in erheblichem Betrage bilden kann, liegt möglicherweise viel höher, und es wäre von Interesse, festzustellen, ob es bei der Stickoxydbildung im Flammenbogen mit auftritt.

<sup>1)</sup> Journ. Chem. soc. 51, (1887) 397 und Nernst, theor. Chemie, 4. Aufl. S. 438.

<sup>2)</sup> Victor Meyer und Langer, Pyrochemische Untersuchungen. Über das Verhalten bei 520° siehe Berthelot, Comp. Rend. 77, (1873) 1448 und Bull. Soc. Chim. (2) 26, 191.

Die Besprechung der Fälle, die unserem Interesse näher stehen, wird passend eröffnet durch die Betrachtung der Kohlensäuredissoziation. Über diesen Gegenstand hat Le Chatelier<sup>1)</sup> vor 16 Jahren bereits eine Rechnung angestellt, die ihn zu einer Tabelle geführt hat, welche den Spaltungsgrad der Kohlensäure angibt. Diese Tabelle hat sich durch die Bequemlichkeit ihrer Benutzung in der Wissenschaft sehr eingebürgert. Wir wollen die Grundlagen, auf denen ihre Berechnung ruht, nachprüfen.<sup>2)</sup>

Fall I: Die Kohlensäurebildung.

Unsere Kenntnis der Kohlensäuredissoziation gründet sich auf dreierlei Beobachtungen, nämlich auf Devilles analytische Versuche über die Zusammensetzung dissoziierter Gase, auf Mallards und Le Chateliers Bestimmungen der Explosionsdrucke bei der Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff in geschlossenen Gefäßen und auf Messungen der Kohlensäuredichte bei hohen Temperaturen.

Grundlagen unserer Kenntnisse.

Le Chatelier (l. c.) gibt an, daß H. Sainte Claire Deville mit Hilfe des kaltwarmen Rohres den gespaltenen Bruchteil der Kohlensäure in der Nähe von 0,002 bei 1300<sup>o</sup> gefunden habe. Das kaltwarme Rohr<sup>3)</sup> Devilles ist eine Porzellanröhre, durch welche eine engere, wasserdurchflossene Messingröhre gesteckt ist. Das Porzellanrohr wird von außen geheizt. In dem ringförmigen Kanal zwischen beiden Röhren befinden sich Gase. Deville vermochte mit dieser eleganten und einfachen Vorrichtung die Dissoziation nicht nur der Kohlensäure und des Ammoniaks sondern auch des Kohlenoxydes<sup>4)</sup>, der Salzsäure und schwefligen Säure bei Temperaturen qualitativ nachzuweisen, die 1300<sup>o</sup> schwerlich überstiegen haben. Zu quantitativen Versuchen ist die Anordnung nicht geeignet. Dagegen hat H. St. Claire Deville die Dissoziation der Kohlensäure durch eine andere Versuchsweise in der Tat quantitativ bestimmt. Er schob eine mit Porzellanscherben gefüllte Porzellanröhre in eine weitere Porzellanröhre, diese in ein Eisenrohr, beschlug das Eisenrohr

Deville's Versuch bei 1300<sup>o</sup> C.

<sup>1)</sup> Ann. d. Mines (VIII) 13, 1888, 274. Zeitschr. f. phys. Chemie 2 (1888), 782, Nernst, theor. Chemie, 4. Aufl., S. 443.

<sup>2)</sup> Die Erörterung des Herrn Trevor und Kortright über diesen Gegenstand (American Chem. Journ. 16, 782) war mir nicht im Original zugänglich. Auf die Anwendung der Le Chatelierschen Zahlen für die Berechnung der Knallgaskette durch Preuner (Zeitschr. f. phys. Chemie 42 [1902] 50) sei verwiesen.

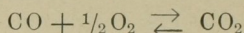
<sup>3)</sup> Ann. Chemie Pharmacie 135 (1865), 94.

<sup>4)</sup> Ann. Chemie Pharmacie 134 (1865), 124.



mit Ton und heizte es auf eine Temperatur, die nicht gemessen, aber mit dem Auge auf  $1300^{\circ}\text{C}$  geschätzt wurde. Durch das innere Rohr wurde ein rapider Strom von Kohlensäure gesandt, der unter Kalilauge austrat. Die stündlich durchgehende Kohlensäuremenge betrug 7,83 l. Ihre Absorption in Kalilauge lief einen Gasrest, der 20 bis 30 ccm betrug und im Mittel 30%  $\text{O}_2$ , 62,3%  $\text{CO}$  und 7%  $\text{N}_2$  enthielt. Trat derselbe Kohlensäurestrom direkt in die Kalilauge, ohne zuvor erhitzt zu werden, so wurde in der gleichen Zeit ein Volumen von 1,4 ccm Gas gesammelt, das 14%  $\text{N}_2$  neben 86%  $\text{O}_2$  enthielt. Daraus ist zu schliessen, daß 12 bis 20 ccm Kohlensäure von jenen 7,83 l gespalten wurden. Es entspricht dies einem Spaltungsgrad von 0,0015 bis 0,0025, also rund von 0,002. Offenbar hat Le Chatelier diesen Versuch im Auge gehabt. Schon St. Claire Deville bemerkt, daß die Spaltung vielleicht durch Rückvereinigung der Gase bei der Abkühlung zu nieder ausgefallen sein mag. Ob die Temperatur angesichts der schlechten Wärmeleitung der Porzellandoppelhülle und des raschen Gastromes wirklich  $1300^{\circ}\text{C}$ . im Innern erreicht hat, muß dahinstehen. Jedenfalls dürfen wir danach den Spaltungsgrad von 0,002 bei  $1300^{\circ}$  als eine Minimalzahl ansehen.

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



beträgt danach bei  $1300^{\circ}\text{C}$  (1573 abs.)

$$\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = K < \frac{0,998}{0,002 \cdot 0,001^{1/2}} \cdot \text{d. i. } 1,58 \cdot 10^4$$

Deville's  
Versuch mit der  
Flamme.

Wir verdanken Deville noch einen anderen, sehr viel eigenartigeren, aber quantitativ sehr viel unsichereren Versuch über die Kohlensäuredissoziation. Deville erzeugte nämlich eine stehende Kohlenoxydexplosion, indem er aus einer Brenneröffnung von 5 qmm Querschnitt einen Strom (47 ccm pro Sekunde, d. i. 170 l. stündlich) von 64,3%  $\text{CO}$ , 33,3%  $\text{O}_2$  und 2,3%  $\text{N}_2$  austreten ließ und entzündete. Es bildete sich ein 10 mm hoher Flammenkegel, dessen Basis die Brenneröffnung und dessen Mantel die Reaktionszone darstellte. Darüber erhob sich mit nach der Höhe zu abnehmender Leuchtkraft eine Aureole, bestehend aus den abziehenden Reaktionsprodukten des Innenkegels, die sich mit der Außenluft mengten, sich dabei abkühlten und zugleich völlig verbrannten. So stellte die ganze Flamme einen 67 bis 70 mm hohen Kegel dar. In diese Flamme

brachte nun Deville ein dünnwandiges, 1 cm starkes Silberrohr, durch das er Wasser saugte. An einer Stelle hatte das Silberrohr ein Loch von 0,2 mm Durchmesser. Das Rohr wurde so durch die Flamme gelegt, daß das Loch gerade in der Vertikalachse der Flamme lotrecht nach abwärts gerichtet sich befand. Die Saugung bewirkte, daß nicht Wasser aus dem Loch ausfloß, sondern Gas hineingesogen und durch die Berührung mit dem Wasser plötzlich abgeschreckt wurde. Das Wasser nahm die abgekühlten Gase mit fort, die ihm später entzogen und, nach Entfernung der Kohlensäure durch Kalilauge, analysiert wurden. Die Ergebnisse waren die folgenden. Die Resultate von Versuchen über die Temperatur sind beigefügt.

Höhe über der Brennermündung in mm	Zusammensetzung des gewonnenen Gases			Temperatur
	CO	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
67 <sup>1)</sup>	0,2	21,3	78,5	Silberschmelzhitze und höher
54	6,2	28,1	65,7	Goldschmelzhitze
44	10,0	20,0	70,0	Platin glüht fast weiß
35	17,3	24,8	57,9	Platin glüht weiß
28	19,4	26,5	54,1	Platin glüht stark weiß
18	29,0	25,1	45,9	Platin blendend weiß
15	40,0	32,9	27,1	Platin beginnt zu schmelzen
12	47,0	36,0	17,0	Platin schmilzt
10 <sup>2)</sup>	55,3	35,3	9,4	Platin schmilzt rasch und zerstiebt
10 <sup>3)</sup>	55,1	36,5	8,4	heißester Punkt
0	64,4	33,3	2,3	Anfangsgas

Deville schließt, daß an der heißesten Stelle die Gase höchstens zu zwei Drittel vereinigt sind.

Qualitativ bilden diese Versuche eine schöne Illustration für die starke Dissoziation bei sehr hoher Temperatur und ihren Rückgang bei der Abkühlung. Quantitativ ist wenig aus ihnen zu entnehmen. Deville hat den Stickstoff dem Anfangsgas beigemischt, damit man an seinem Zuwachs bei der Erhebung über die Brennermündung den Fortgang der Kohlensäurebildung beurteilen kann. Im Prinzip stört dabei die Luftbeimischung oberhalb des Innenkegels nicht, da man die abgesogenen Gase als Gemisch von Luft und (partiell) verbranntem Anfangsgas auffassen und aus der bekannten Zusammensetzung dieser beiden

Diskussion des Devilleschen  
Flammenversuches.

<sup>1)</sup> Flammengrenze.

<sup>2)</sup> Dicht über der Spitze des Innenkegels.

<sup>3)</sup> Spitze des Innenkegels.



Komponenten berechnen kann. Praktisch gewinnt man aber bei dieser Art Rechnung keine brauchbaren Daten. Schon am heißesten Punkt, wo der Zutritt der äußeren Luft noch nicht stattfinden sollte, findet man, daß entstanden sind aus:

100 Vol. Anfangsgas mit	64,4 CO	33,3 O <sub>2</sub>	2,3 N <sub>2</sub>
27,4 Vol. Endgas mit	15,1 CO	10,0 O <sub>2</sub>	2,3 N <sub>2</sub>
	also verzehrt	49,3 CO	23,3 O <sub>2</sub>

Die verschwundenen Mengen Kohlenoxyd und Sauerstoff müssen stöchiometrisch im Volumverhältnis 2 : 1 stehen, was, wie man sieht, nur angenähert der Fall ist. Bei einer Wiederholung des Versuches wäre zu empfehlen, die Flamme statt in das Wasser vielmehr in den Hohlraum eines doppelwandigen Kühlrohres schlagen zu lassen, um nicht durch die Lösung von Gasbestandteilen im Wasser analytische Unsicherheiten zu haben, die Deville wohl bestimmt haben, auf die Kohlensäurebestimmung ganz zu verzichten. Da das Anfangsgas allen zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoff mitbringt, so würde es sich ferner empfehlen, den äußeren Sauerstoff auszuschließen, wie dies z. B. Haber, Richardt und Allner getan haben. Ferner sollte das abnehmende Rohr zu der Flamme in günstigerem Größenverhältnis stehen, damit nicht das kleine Flämmchen durch das dicke Kühlrohr stark deformiert wird. Aus den am heißesten Punkt von Deville abgenommenen Gasen läßt sich immerhin folgern, daß dort etwa 48 Vol. CO<sub>2</sub> auf 15 Vol. CO, 10 Vol. O<sub>2</sub> und 2,3 Vol. N<sub>2</sub> entfielen. Daraus ergibt sich, wenn man annimmt, daß diese Zusammensetzung dem Gleichgewicht entsprach:

$$K = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{0,637}{0,199 \cdot 0,133^{1/2}} = 8,7.$$

LeChateliers  
Auffassung des  
Deville'schen  
Versuches.

Le Chatelier deutet Devilles Beobachtung dahin, daß der Spaltungsgrad der Kohlensäure am heißesten Punkt

$$\frac{\text{CO}}{\text{CO} + \text{CO}_2} = 0,4$$

betrug, womit die Gleichgewichtskonstante zu 3,67 folgt. Man kann in der Tat den genauen numerischen Wert des (angenommenen) Gleichgewichts in der Devilleschen Flamme schlecht fixieren. Bemerkenswert für die Dürftigkeit unserer Kenntnis ist, daß Le Chatelier keinen besseren Ausgangspunkt der Dissoziationsrechnung als diesen zu wählen vermochte.

Aber es kommt weniger auf die Unsicherheit der Zahl selbst als auf jene der Temperatur an, für welche sie das Gleichgewicht darstellt. Devilles Angaben über die Temperatur in verschiedenen Flammenhöhen setzen uns in eine eigentümliche Verlegenheit. In den oberen Flammenteilen, wo die Temperaturen einigermaßen deutlich gekennzeichnet sind, besteht, wie man leicht erkennt, jedenfalls kein Gleichgewicht<sup>1)</sup>, weil die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr ausreicht. In den niederen Flammenpartien aber, wo die Reaktionsgeschwindigkeit wahrscheinlich groß genug ist, reichen die Angaben zu einer Erkennung der Temperatur nicht aus.

<sup>1)</sup> Wenn z. B. bei Goldschmelzhitze 6,2 Teile CO neben 28,1 Teilen O<sub>2</sub> und 65,7 Teilen N<sub>2</sub> beobachtet werden, so bedeutet dies eine stärkere Dissoziation beim Goldschmelzpunkt (1065° C mit einer Unsicherheit von höchstens 10° nach der vergleichenden Erörterung aller Messungen Le Chatelier und Boudouard [Températures élevées 1900. S. 81]) als sie Deville bei 1300° durch seinen früher berichteten Versuch gefunden hat. Denn wenn wir einen Augenblick von dem Sauerstoff absehen und nur beachten, daß auf 2,3 Teile Stickstoff im Anfangsgas 64,4 ccm CO und an der betrachteten Stelle (54 mm über Brennermündung) 0,218 ccm CO entfallen, so sehen wir, daß mehr als 64,182 ccm CO<sub>2</sub> neben jenen 0,218 ccm CO nicht vorhanden sein können. In Wirklichkeit muß der Betrag der Kohlensäure noch viel niedriger sein, weil, wie der hohe Sauerstoffgehalt zeigt, ein großer Teil des Stickstoffes aus der Luft stammt. Schon 0,218 ccm CO auf 64,182 ccm CO<sub>2</sub> aber wären mehr als nach Devilles berichtetem Ergebnis im Porzellanrohr, namentlich bei Gegenwart von viel Sauerstoff, möglich ist. Man wird sich darüber nicht wundern, daß das Gleichgewicht dem Abfall der Temperatur in den oberen Flammenteilen nicht zu folgen vermag, wenn man bedenkt, daß die Flammengase schon an der Brennermündung, entsprechend dem Konsum von 47 ccm-Sek., eine Geschwindigkeit von rund 10 m pro Sek. besitzen. In der Flamme selbst ist der Querschnitt der heißen Masse größer, aber auch das Volumen ist durch den Temperaturanstieg sehr vermehrt, und die mitgerissene Luft steigert es weiter. Die Geschwindigkeit wird also in der Größenordnung dieselbe sein wie an der Brenneröffnung. Da nun die Temperatur in Devilles Flamme auf 1 cm Erhebung ersichtlich um Hunderte von Graden fällt, so müßte das Gleichgewicht in einer Tausendstel-Sekunde die einer Temperaturänderung von einigen hundert Grad entsprechende Änderung erleiden. Nach den Erfahrungen von Haber, Richardt und Allner darf das unterhalb 1600° sicher nicht mehr angenommen werden. Besser wird man im vorliegenden Falle schon von 2000° C abwärts ein Nachhinken des Gleichgewichts annehmen.



Mallard und  
LeChateliers  
Explosionsver-  
suche.

Diese Lücke zu schliessen, benutzt Le Chatelier das Ergebnis von Versuchen, die er über die Explosion von Kohlenoxydknallgas mit Mallard angestellt hat. Mallard und Le Chatelier haben, wie schon in der vorigen Vorlesung erwähnt wurde, Kohlenoxydknallgas in geschlossenen Gefässen explodiert und die dabei auftretenden Drucke mit einem registrierenden Manometer festgestellt. In einer Serie von sechs Versuchen drücken sie dabei durch erheblichen Kohlensäurezusatz die Explosionstemperatur bis in die Nähe von  $2000^{\circ}$  hinab. Zugleich erreichen sie durch die Massenwirkung der Kohlensäure eine Zurückdrängung der bis  $2000^{\circ}$  nicht erheblichen Kohlensäuredissoziation auf ein Minimum. Aus diesen Versuchen leiten Mallard und Le Chatelier die mittlere spez. Wärme der Kohlensäure zwischen  $0^{\circ}\text{C}$  und  $2000^{\circ}\text{C}$  zu 13,6 her, und aus diesem einen Wert erhalten sie durch Verknüpfung mit Regnaults Werten bei gewöhnlicher Temperatur die in der vorigen Vorlesung angeführte Exponentialformel für die spez. Wärme der Kohlensäure. Wir wollen den Zusammenhang zwischen dem Höchstdruck bei der Explosion und der spez. Wärme etwas näher beleuchten.

Die Beziehung  
von Explosions-  
druck und  
Explosionstem-  
peratur.

Ist in die Bombe bei  $T_a$  ein Mol Kohlenoxydknallgas nebst  $z$  Molen Fremdgas gefüllt, so werden nach der Verbrennung  $\frac{2}{3}$  Mol  $\text{CO}_2$  neben  $z$  Molen Fremdgas darin sein. Ist der Druck der Gasfüllung  $p_a$ , so wird nach der Explosion und Abgabe aller entstandenen Wärme an die Umgebung der Druck

$$p = p_a \frac{\frac{2}{3} + z}{1 + z}$$

betragen. Wurde der Höchstdruck  $P$  erreicht<sup>1)</sup>, so ist

$$P : p = T_e : T_a,$$

wo  $T_e$  die Höchsttemperatur bedeutet. Wir finden also

$$T_e = \frac{PT_a}{p} = \frac{P}{p_a} T_a \frac{1 + z}{\frac{2}{3} + z} \dots \dots \dots 1)$$

<sup>1)</sup> Genauer betrachtet, darf für  $P$  nicht ohne weiteres der beobachtete Höchstdruck stehen. Vielmehr ist eine kleine Korrektur erforderlich, welche daher stammt, daß bereits während der Verbrennung etwas Wärme an die Wandung verloren geht. Der beobachtete Höchstdruck erfährt durch diese von Mallard und Le Chatelier unständig berücksichtigte Korrektur eine Erhöhung um 4%. Dadurch entsteht der theoretische Höchstdruck, für den die folgenden Formeln gelten. Diese Höchstdruckkorrektur ist es, welche nach Fliegners früher erwähnter Kritik (s. S. 105) angeblich ganz irrig ausgefallen sein sollte.

Auf der anderen Seite entsteht bei der Verbrennung die Wärmemenge  $Q$ , welche  $\frac{2}{3}$  Mole  $\text{CO}_2$  bei ihrer Bildung aus Kohlenoxydknallgas geben, und erhitzt diese  $\frac{2}{3}$  Mole nebst den  $z$  Molen Fremdgas von  $T_a$  auf  $T_e$ . Dies liefert die Gleichung

$$\frac{2}{3} Q = \left( \frac{2}{3} c'_v + z c''_v \right) (T_e - T_a).$$

Hier ist  $c'_v$  die spez. Wärme der Kohlensäure,  $c''_v$  jene des zugemengten Fremdgases. Besteht dies aus Kohlensäure selbst, wie es bei Mallards und Le Chateliers Versuchen der Fall war, so vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$\frac{2}{3} Q = \left( \frac{2}{3} + z \right) c_v (T_e - T_a) \dots \dots \dots 2)$$

In Verbindung mit 1) erlaubt diese Gleichung leicht, die Werte von  $T_e$  und  $c_v$  zu finden. Die spez. Wärme  $c_v$ , die auf diese Art abgeleitet wird, ist die mittlere spez. Wärme bei konstantem Volumen zwischen  $T_a$  und  $T_e$  und zwar pro Mol Kohlensäure.

Bei vier anderen gleichartigen Versuchen begaben sich Mallard und Le Chatelier in das Gebiet der Temperaturen, in welchem die Dissoziation bereits merklich ist. In einem Falle setzten sie dabei als Fremdgas eine (relativ kleine) Menge Kohlensäure, im zweiten Kohlenoxyd, im dritten Stickstoff zu. Im vierten entscheidenden Versuche schliesslich diente ihnen reines Kohlenoxydknallgas als Versuchsgas, dem nur eine geringe Menge Feuchtigkeit (1,2 Vol. Wasserdampf auf 100 Vol. Kohlenoxydknallgas) anhaftete. Hier gestaltet sich die Berechnung etwas anders. Bei der Höchsttemperatur verbindet sich von 1 Volumen Kohlenoxydknallgas jetzt nur der Anteil  $x$ , während  $1 - x$  Volumina dissoziiert bleiben. Denken wir uns das Gas ohne Änderung des Dissoziationszustandes auf die Anfangstemperatur  $T_a$  abgekühlt, so ist der Druck desselben  $p$  mit dem Einfülldrucke  $p_a$  des Versuchsgemenges in der Bombe jetzt verknüpft durch

Die Beziehung von Explosionsdruck und Dissoziationsgrad.

$$p = p_a \frac{1 + z - \frac{1}{3} x}{1 + z}$$

Es folgt dies aus der Überlegung, dass  $x$  Mole (Kohlenoxydknallgas) verschwinden und  $\frac{2}{3} x$  Mole Kohlensäure entstehen.

Die Beziehung zum Höchstdruck wird

$$T_e = \frac{PT_a}{p} = \frac{P}{p_a} T_a \frac{1 + z}{1 + z - \frac{1}{3} x} \dots \dots \dots 1a)$$



und die Wärmegleichung nimmt die Gestalt an:

$$\frac{2}{3} x Q = \left[ (1-x) c_v' + z c_v'' + \frac{2}{3} x c_v''' \right] (T_e - T_a) \quad . \quad . \quad 2a)$$

Hier ist  $c_v'$  die spez. Wärme des Kohlenoxydknallgases,  $c_v''$  jene des Fremdgases,  $c_v'''$  die der Kohlensäure zwischen  $T_e$  und  $T_a$  bei konstantem Volumen. Aus 1a und 2a kann diesmal der »Vereinigungsgrad«  $x$  des Kohlenoxydknallgases und die Höchsttemperatur in dem Falle berechnet werden, dafs die spez. Wärmen  $c_v'$ ,  $c_v''$ ,  $c_v'''$  bekannt sind.<sup>1)</sup>

Temperatur-  
schätzung der  
Devilleschen  
Flamme auf  
Grund der  
Explosionsver-  
suche.

Mallard und Le Chatelier befinden sich nun bei dem Versuche, diese Rechnung durchzuführen, in einer augenscheinlichen Verlegenheit. Allein mit Hilfe der in voriger Vorlesung erwähnten Daten von Regnault und Wiedemann für die spez. Wärme der Kohlensäure bei niedrigerer Temperatur müssen sie aus ihrer zuvor bei den »dissoziationsfreien« Explosionen gewonnenen Kenntnis der mittleren spez. Wärme zwischen  $0^\circ$  und  $2000^\circ \text{C}$  auf die spez. Wärme dieses Gases bei wesentlich höheren Temperaturen schliessen. Sie müssen also extrapolieren, ohne dafür auch nur annähernd genügende Unterlagen zu haben. Sie erörtern nicht weniger als fünf<sup>2)</sup> mögliche Formeln für die

<sup>1)</sup> Dies gilt indessen keineswegs unbedingt. Wenn man die Gleichung 1a und 2a vereinigt, so kann man mit Hilfe der Kenntnis von  $z$ ,  $P/p_a$ ,  $T_a$ ,  $Q$  und der spez. Wärmen eine kubische Gleichung für die Temperatur  $T_e$  erhalten. Aber diese kubische Gleichung hat nicht immer eine Wurzel, welche den Ausgangsgleichungen 1a und 2a genügt. Zur Erläuterung führe ich folgendes an. Bei Mallard und Le Chateliers entscheidendem Versuch war  $z = 0,012$  (Wasserdampf),  $P/p_a$  war 9,95,  $T_a = 273$ . Setzt man  $Q$  für gewöhnliche Temperatur gleich 68000 und führt man für die spez. Wärmen bei konstantem Volumen zwischen 0 und  $t$  diejenigen Werte ein, die Mallard und Le Chatelier auf Grund zerquetschungsmanometrischer Versuche berechnet haben, nämlich:

$$\begin{aligned} c_v \text{ (perm. Gase)} &= 4,76 + 0,00122 t \\ c_v \text{ (H}_2\text{O-Dampf)} &= 5,78 + 0,00286 t \\ c_v \text{ (Kohlensäure)} &= 6,5 + 0,00387 t \end{aligned}$$

so erhält man die kubische Gleichung für die Celsiusstemperatur:

$$t^3 - 1156,7 t^2 - 24\,743\,970 t + 62\,507\,297\,500 = 0.$$

Man bemüht sich vergeblich einen möglichen Wert von  $t$  zu finden, welcher dieser Gleichung genügt.

<sup>2)</sup> Compt. Rend. 93 (1881) 1014; Ann. des Mines 4 (1883) S. 524, ebenda S. 525, ebenda S. 526.

mittlere spez. Wärme der Kohlensäure (0 bis  $t$ ) bei konstantem Volumen pro Mol nämlich:

$$6,3 + 0,00564 t - 0,00000108 t^2$$

$$6,3 + 0,006 t - 0,00000118 t^2$$

$$6,26 + 0,00367 t$$

$$4,74 \cdot (T \cdot 10^{-2})^{1/3}$$

$$4,33 \cdot (T \cdot 10^{-2})^{0,367}$$

und entscheiden sich schliesslich für die letzte.

Da die gegenwärtige Menge des Wasserdampfes sehr klein ist, so spielt die dafür gewählte spez. Wärme keine erhebliche Rolle. Die spez. Wärme des Kohlenoxydknallgases ist diejenige der permanenten Gase, für welche Mallard und Le Chatelier den Wert  $4,8 + 0,0006 t$  (mittlere, zwischen 0 und  $t$  bei konstantem Volumen) als einen »erträglichen« Ausdruck ihrer verschiedenartigen Beobachtungen geben.

Auf diese Art gelangen Mallard und Le Chatelier bei dem früher erwähnten Explosionsversuche mit Kohlenoxydknallgas, dem nur 1,2 Volumenteile Wasserdampf auf 100 Teile  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$  beigemischt waren, zu dem Resultat, dass die Temperatur  $3130^\circ \text{C}$  und der Vereinigungsgrad 0,61 betrug. Der Dissoziationsgrad folgt danach zu  $1 - 0,61$ , d. i. 0,39. Dabei ist zu beachten, dass dieser Dissoziationsgrad bei  $3130^\circ \text{C}$  herrscht, während der Höchstdruck von rund 10 Atm. besteht.

Die Annahmen  
über die Dis-  
soziation bei  
 $3000^\circ \text{C}$ .

Bei seinen Dissoziationsbetrachtungen kommt Le Chatelier auf diese älteren Zahlen zurück. Inzwischen<sup>1)</sup> hat er die bemerkenswerte Tatsache gefunden, dass sich die wahren spez. Wärmen pro Mol bei konstantem Druck für die verschiedensten gasförmigen Gebilde auf die Form

$$c_p = 6,8 + a(t + 273) = 6,8 + aT$$

wenigstens angenähert bringen lassen. Der Koeffizient  $a$  wird dabei für permanente Gase Null gesetzt. Für Kohlensäure setzt Le Chatelier  $a$  gleich 0,0072. Damit folgt für die mittlere spez. Wärme der Kohlensäure pro Mol bei konstantem Druck

$$c_p = 6,8 + 0,0036 T,$$

wenn die mittlere spez. Wärme der permanenten Gase für alle Temperaturen bei konstantem Druck zu 6,8 genommen wird. Zugefügt ist die Bemerkung, dass man die wahre spez. Wärme der permanenten Gase pro Mol bei konstantem Druck

$$c_p = 6,5 + 0,0008 T$$

<sup>1)</sup> Compt. Rend. 104 (1887) 1780.



setzen und dann die der Kohlensäure gleich

$$c_p = 6,5 + 0,0044 T$$

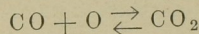
rechnen könne. Vorerst legt indessen Le Chatelier auf diese Bemerkung noch kein Gewicht, sondern bedient sich der Annahme, daß die spez. Wärme der permanenten Gase konstant, die der Kohlensäure  $6,8 + 0,0036 T$  ist. Offenbar hat er auf dieser Grundlage seinen und Mallards früheren Versuch umgerechnet, denn er bemerkt jetzt, daß der Dissoziationsgrad sich daraus zu 0,34 und die Temperatur zu  $3300^{\circ} \text{C}$  ergibt.

Auf dieser Grundlage schließt nun Le Chatelier, daß die Devillesche Flamme  $3000^{\circ} \text{C}$  heiß war. Ob mehr als eine rohe Schätzung (Abzug von 10% von der Explosionstemperatur  $3300^{\circ}$ ) vorliegt, läßt sich nicht erkennen.

Hier sind drei Gesichtspunkte hervorzuheben.

Unsicherheiten  
der Le Chatelierschen  
Schätzung:  
1. Die Erreichung d. Gleichgewichtes ist nicht sicher.

1. Setzen wir voraus, daß die ganze geschilderte Methode der Ermittlung von Dissoziationsgrad und Temperatur richtige Werte liefert, so steht damit noch nicht fest, ob der gefundene Dissoziationsgrad einem Gleichgewichtszustande entspricht. Nach Mallard und Le Chateliers Beobachtungen verraten die Knallgasexplosionen im geschlossenen Gefäß gar keine Dissoziation. Wenn nun bei den Kohlenoxydexplosionen Dissoziationen wahrgenommen werden, so ist doch nicht ohne weiteres anzunehmen, daß sie dem Reaktionsgleichgewicht



entsprechen. Gleich der Wasserbildung aus den Elementen scheint die Kohlensäurebildung aus Kohlenoxyd und Sauerstoff ein mehrstufiger Vorgang zu sein. Die Tatsache, daß ein trockenes Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff nicht entzündlich ist<sup>1)</sup> und der Nachweis, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion im Kohlenoxydknallgas durch die Gegenwart von Wasserdampf auf das stärkste beeinflusst wird, stützen diese Anschauung. Das Ergebnis eines solchen mehrstufigen Vorganges kann ferner in der Flamme und im Explosionsgefäß quantitative Verschiedenheiten aufweisen. Denn während im geschlossenen Gefäß Explosionsgeschwindigkeit und Druck sich ändern, sind sie beim Innenkegel der Flamme konstant. Solange wir über den Gegenstand nichts Näheres wissen, bleibt es zweifelhaft, welcher Gleichgewichtstemperatur

<sup>1)</sup> Dixon, Phil. Trans. 175 (1884) 630; M. Traube, Ber. d. d. Chem. Ges. 15 (1882) 666; Dixon, Journ. Chem. Soc. 49 (1886) 95.

die von Deville aus dem heißesten Flammenteil abgesogenen Gase zuzurechnen sind.

2. Sehen wir von dem unter 1. erörterten Bedenken ab, so erhebt sich die Frage, ob die Höchsttemperatur, die man aus Drucken beim Explosionsversuch berechnet, direkt mit der Temperatur vergleichbar ist, die in einer stationären Flamme herrscht. Die Höchsttemperatur, die wir aus den Druckbeobachtungen berechnen, ist ein Mittelwert aus den möglicherweise unwesentlich verschiedenen Temperaturen, welche die einzelnen Teile der in der Bombe befindlichen Gasmasse besitzen. Bei »dissoziationsfreien« Explosionen, aus denen spez. Wärmen berechnet werden sollen, ist es unbedenklich mit diesem Mittelwert wie mit einer wahren einheitlichen Temperatur zu rechnen. Bei Explosionen, die zu Dissoziationen führen, liegt der Fall anders, sofern wir den Dissoziationsgrad und die Höchsttemperatur in zuvor erläuteter Weise berechnen wollen. Denn der Dissoziationsgrad ändert sich weder in so einfacher Weise noch in so geringem Maße bei einer Temperaturänderung, wie es die spez. Wärme tut. Hier verbleibt eine Unsicherheit, welche sich auf die Temperaturbeurteilung der Devilleschen Flamme überträgt, wenn wir, an die Explosionsbeobachtungen in der Bombe anknüpfend, die Flammentemperatur schätzen.

2. Die Höchsttemperatur ist nicht direkt vergleichbar.

3. Sehen wir von den Gesichtspunkten 1 und 2 ab, so bleibt die Frage übrig, ob die Schätzung der Flammentemperatur im Devilleschen Falle dem Einfluß genügend Rechnung trägt, den das dicke, quer durch die dünne Flamme laufende Kühlrohr auf die Temperatur der Verbrennungszone ausübt. Es ist ein bekannter, in der Lehre vom Leuchten der Kohlenwasserstofflampe fundamentaler Versuch, daß ein eingebrachtes, kaltes Gefäß die leuchtende Flamme entleuchtet, indem es sie abkühlt. Wenn man einen wassergefüllten Topf mit ebenem Boden in eine Bunsenflamme bringt, so sieht man die kühlende Wirkung direkt, denn man nimmt wahr, daß die Flamme den Boden niemals direkt berührt, sondern in einem kleinen Abstand davon ausgelöscht wird, weil die Gase zu stark gekühlt werden, um sich dort zu vereinigen.<sup>1)</sup> Die Tatsache dieser Abkühlung wäre ohne Bedeutung für unseren Fall, wenn man annehmen könnte, daß die Reaktion in der heißesten Zone momentan bis

3. Die Kühlwirkung des Wasserrohres ist schwer zu schätzen.

<sup>1)</sup> Haber, Habilitationsschrift München, bei Oldenbourg 1896, Abschnitt 3: Über die Verbrennung an gekühlten Flächen.



zum Gleichgewichte fortschreitet. Aber wie groß wir die Geschwindigkeit der chemischen Vereinigung an jener Stelle auch annehmen mögen, so wird sie nie so groß sein, daß nicht ein unmittelbar benachbarter mächtiger Kühlkörper Zeit fände, den Gasen während der Reaktion eine gewisse Wärmemenge zu entziehen und damit die Verbrennungstemperatur zu erniedrigen. Es ist anzuerkennen, daß dieser Einfluß im vorliegenden Falle für die Temperatur weniger austrägt, als in einer Flamme mit schwacher Dissoziation (z. B.  $\text{CO} + \text{Luft}$ ), weil der Rückgang der Dissoziation bei der Abkühlung neue Wärme liefert und so den Temperaturfall bremst. Immerhin wird dadurch die Unsicherheit vermehrt, welche über den Wert der Temperatur in der Devilleschen Flamme herrscht.

LeChateliers  
spätereAngaben  
über die spez.  
Wärmen.

Es bleibt nunmehr noch zu erinnern, daß Le Chatelier nicht lange nach seinen Dissoziationsrechnungen durch die Berechnung der Versuche mit dem Zerquetschungsmanometer zu neuen Werten der spez. Wärmen bei konstantem Volumen geführt wurde, die im Prinzip besser geeignet scheinen, die Dissoziationsrechnung der Kohlensäure auf sie zu gründen.<sup>1)</sup> Während nämlich bei den früher erwähnten Versuchen oberhalb  $2000^{\circ}$  Dissoziation in merklichem Umfang eintrat, schlossen die hohen Drucke im Zerquetschungsmanometer die Spaltung der Kohlensäure noch bei ungemein hoher Temperatur praktisch aus und liefern damit die Möglichkeit, die spez. Wärme sehr weit hinauf zu berechnen. Le Chatelier scheint indessen eine Umrechnung mit diesen neuen Werten nicht vorgenommen zu haben. Auch als er gemäß seiner Vorstellung, nach der alle spez. Wärmen bei konstantem Druck gegen  $6,5$  beim absoluten Nullpunkt konvergieren, eine letzte Umformung der von ihm so häufig geänderten Zahlen vornahm, und die spez. Wärmen nunmehr zu

$$c_p(\text{CO}_2) = 6,5 + 0,0037 T$$

$$c_p(\text{perm. Gase}) = 6,5 + 0,0006 T$$

angab, ist er dabei anscheinend nicht mehr auf die Frage der Kohlensäuredissoziation bei hohen Temperaturen zurückgekommen.

<sup>1)</sup> Hier muß freilich bemerkt werden, daß die Sicherheit der zerquetschungsmanometrischen Werte ganz davon abhängt wie genau sich die statischen Drucke, die man sucht, von Stofswirkungen trennen lassen. Die Theorie und nähere Erläuterung siehe in der sechsten Vorlesung.

Wir haben noch einer dritten Quelle unserer Kenntnis von der Kohlensäuredissoziation gedacht, nämlich der Dichtebestimmungen der Kohlensäure bei hohen Temperaturen. Die Dissoziation vermehrt das Volumen, verkleinert also die Dichte scheinbar. Dichtebestimmungen bei hohen Temperaturen sind nicht leicht mit sehr großer Genauigkeit auszuführen. Unzweifelhaft ist es viel leichter, mit Hilfe einer Anordnung, wie sie Deville bei 1300° anwandte, die Dissoziation zu beobachten. So wird es nicht wundernehmen, daß weder Böttcher<sup>1)</sup> bei 1400°, noch Crafts bei etwas höherer Temperatur eine Dissoziation der Kohlensäure entdeckten. Victor Meyer und Langer (l. c.) haben dann bei 1690° die Dichtebestimmung in Platingefäßen wiederholt. Auch sie finden fast genau die normale Dichte. Sie geben ihrem Erstaunen darüber Ausdruck, daß Deville schon bei 1300° eine merkliche Dissoziation gefunden hat, erwähnen, daß V. Meyer und Züblin den Versuch von Deville bestätigt haben<sup>2)</sup>, und finden einen Widerspruch darin, daß die Dissoziation im Porzellanrohr bei 1300° schon deutlich, bei 1690° C aber an den Dichtemessungen der Kohlensäure noch nicht klar erkennbar ist. Sie glauben eine Erklärung in der Beobachtung von Menschutkin und Konowalow<sup>3)</sup> zu finden, nach der gewisse organische Dämpfe bei Gegenwart von Asbest und rauhen Glasflächen in viel bedeutenderem Maße gespalten werden als bei Abwesenheit solcher Körper. Diese Erklärung beruht auf einem Mißverständnis. Die rauhen, festen Stoffe beschleunigen die Dissoziation, ändern aber nicht den Dissoziationsgrad. Sie können im vorliegenden Falle nur dann in Betracht kommen, wenn man annehmen will, daß sich mit ihrer Hilfe bei 1300° C in dem Devilleschen rapiden Gasstrom das Gleichgewicht bereits herstellt, während es ohne ihre Hilfe bei 1690° C im Platingefäße bei viel längerer Erhitzungsdauer sich zu langsam herstellt. Das ist aber recht unwahrscheinlich. Die natürliche Erklärung ergibt sich aus der Formel der Reaktionsenergie der Kohlensäurebildung:

$$A = Q_0 - \sigma'_p T \ln T - \sigma'' T^2 - R T \ln \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} + \text{konst. } T,$$

Dichte-  
messungen an  
hoherhitzter  
Kohlensäure.

Beobachtung  
von V. Meyer  
und Langer.

Deutung des  
Ergebnisses von  
Victor Meyer  
und Langer.

1) Dissertation Dresden 1900: Über die Dissoziationstemperaturen der Kohlensäure und des Schwefelsäureanhydrides.

2) Eine nähere Angabe darüber habe ich nicht gefunden.

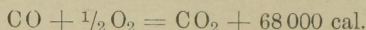
3) Berl. Ber. 17, 1361.



die für den Fall des Gleichgewichts, wo  $A$  Null ist, übergeht in

$$R \ln K_p = \frac{Q_0}{T} - \sigma'_p \ln T - \sigma'' T + \text{konst.}$$

Einführung der Zahlenwerte in diese Gleichung lehrt, daß bei  $1690^\circ \text{C}$  eine bei Dichtebestimmungen unter Atmosphärendruck merkliche Dissoziation nicht zu gewärtigen ist, wenn man für  $t = 1300^\circ$  (also  $T = 1573$ ) Devilles Ergebnis als richtig nimmt, d. h. gemäß früherer Rechnung für  $K_p$  den Wert  $1,58 \cdot 10^4$  setzt. Führen wir nämlich für die spez. Wärmen bei konstantem Druck die Werte ein, die Langen aus seinen Beobachtungen über Explosionsdrucke ableitet (umgerechnet auf konst. Druck) und nehmen wir die Wärmetönung bei konst. Druck



für gewöhnliche Temperatur, so erhalten wir zunächst

$$\begin{array}{r} \text{CO} = 6,45 + 0,0006 T \\ \frac{1}{2} \text{O}_2 = 3,23 + 0,0003 T \\ \hline = 9,68 + 0,0009 T \\ \text{CO}_2 = 7,26 + 0,0026 T \\ \hline 2,42 - 0,0017 T. \end{array}$$

Mit Hilfe dieses Wertes wird  $Q_0 = 67\,440$  und mit Hilfe der Devilleschen Beobachtung folgt dann weiter 3)

$$4,56 \log^{10} 15\,800 = \frac{67\,440}{1573} - 2,42 \ln 1573 + 0,0017 \cdot 1573 + \text{konst.}$$

woraus sich für die Konstante der Wert  $-8,59$  berechnet. Berechnen wir nun weiter für  $1690^\circ \text{C}$  mit dieser Konstante das Gleichgewicht

$$4,56 \log^{10} K_p = \frac{67\,200}{1963} - 2,42 \ln 1963 + 0,0017 \cdot 1963 - 8,59,$$

so finden wir, daß die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  bei  $1690^\circ \text{C}$  231 betragen und die Dissoziation in der Nähe von  $3\%$  (bei Atmosphärendruck) liegen sollte. Die Beobachtungen von V. Meyer und Langer zeigen aber unter sich Abweichungen von 2 bis  $3\%$ , sind also ungeeignet, eine Dissoziation in diesem Betrage erkennen zu lassen. Auch ist zu beachten, daß die Beobachtung der Dissoziation in Platingefäßen immer einen Mißstand insofern bietet, als Platin gegen Sauerstoff bei Weißglut nicht indifferent ist und leicht eine kleine Menge entstehenden Sauerstoffs wegnehmen und die Dichteänderung durch Dissoziation der Kohlensäure dadurch verdecken kann.

Bei noch höherer Temperatur hat Nernst<sup>1)</sup> die Kohlensäuredichte bestimmt. Er arbeitete bei 1973° C in einem Iridiumgefäße in Gegenwart von Luft, welche die Dissoziation zurückdrängt, die für Atmosphärendruck nach der eben gegebenen Formel sich für diese Temperatur zu 13% bei reiner Kohlensäure berechnet. Nernsts Resultate lassen erkennen, daß die Dissoziation jedenfalls keine sehr starke ist. Genaueres kann aus ihnen nicht abgeleitet werden.

Nernsts Ver-  
suche.

Bei der vorstehenden Besprechung der Grundlagen, die für eine Rechnung der Kohlensäuredissoziation für verschiedene Temperaturen vorhanden sind, haben wir bereits eine Formel eingeführt und ausgewertet, welche von derjenigen verschieden ist, die Le Chatelier seiner Rechnung zugrunde legt. Le Chatelier geht von seiner früher erwähnten Anschauung aus, nach der die mittleren spez. Wärmen bei konstantem Druck folgende Werte haben:

LeChateliers  
Berechnung der  
Kohlensäure-  
dissoziation.

$$\begin{aligned} \text{Permanente Gase} &= 6,8 \\ \text{Kohlensäure} &= 6,8 + 0,0036 T. \end{aligned}$$

Daraus würde für die Differenz der mittleren spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe folgen:

$$3,4 - 0,0036 T$$

und aus der Wärmetönung  $Q = 68000$  cal. bei gewöhnlicher Temperatur ergäbe sich

$$Q_0 = 67300.$$

Mithin würde folgen:

$$R \ln K_p = \frac{67300}{T} - 3,4 \ln T + 0,0036 T + \text{konst.}$$

Nun macht Le Chatelier von seiner Annahme Gebrauch, daß Devilles Versuch den Dissoziationsgrad 0,4 im Gleichgewichte bei Atmosphärendruck und 3000° C. beweist. Wir haben bereits früher gesehen, daß diese Annahme einer Festsetzung der Gleichgewichtskonstante zu 3,67 unter den genannten Bedingungen entspricht. So erhält man 4):

$$4,56 \log 3,67 = \frac{67300}{3273} - 3,4 \cdot 2,3 \log 3273 + 0,0036 \cdot 3273 + \text{konst.}$$

Damit wird

$$\text{konst.} = - 2,28.$$

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie, 9 (1903) S. 625.



Benutzt man diese Konstante zur Berechnung des Gleichgewichtes bei  $1300^{\circ}\text{C}$  ( $1573^{\circ}\text{abs.}$ ), so erhält man

$$4,56 \log K_p = \frac{67300}{1573} - 3,4 \ln 1573 + 0,0036 \cdot 1573 - 2,28$$

und daraus

$$K_p = 4,37 \cdot 10^4.$$

Wie wir früher sahen, folgt aber aus Devilles Beobachtung

$$K_p < 1,58 \cdot 10^4.$$

Dieser Unterschied in der Gleichgewichtskonstante bedingt eine nicht ganz unwesentliche Abweichung des Dissoziationsgrades. Bei den schwachen Dissoziationen, bei denen der Partialdruck der Kohlensäure sehr nahe gleich dem Gesamtdruck  $P$  der Gasmasse ist, kann man ohne erheblichen Fehler setzen:

$$\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{P}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = K_p.$$

Da nun Kohlenoxyd und Sauerstoff beim Zerfall der Kohlensäure im Verhältnis 2:1 entstehen, geht dies über in:

$$\frac{P}{K_p} = p_{\text{CO}} \cdot \sqrt{\frac{p_{\text{CO}}}{2}}.$$

Für den Druck von 1 Atm. schliesslich erhält man:

$$\frac{1}{K_p} = \sqrt{\frac{p_{\text{CO}}^3}{2}}.$$

Man überzeugt sich leicht, dass der Partialdruck des Kohlenoxydes um die Hälfte kleiner bleibt, als ihn Deville gefunden hat, wenn  $K_p$  gleich  $4,37 \cdot 10^4$  ist.

Mit Hilfe der Le Chatelierschen Annahmen berechnet sich für einige Temperaturen und Drucke:

	$t$	$T$	$K_p$	Dissoziationsgrad	Gesamtdruck Atm.
1)	1300	1573	$4,37 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{-3}$ ( $0,3 \cdot 10^{-2}$ )	1
2)	1500	1773	$4,48 \cdot 10^3$	$0,4 \cdot 10^{-2}$ ( $0,8 \cdot 10^{-2}$ )	1
3)	2000	2273	$1,07 \cdot 10^2$	$0,3 \cdot 10^{-1}$ ( $0,35 \cdot 10^{-1}$ )	6
4)	3000	3273	3,67	0,4 (0,4)	1
5)	3300	3573	2,29	0,28 (0,27)	10

Le Chatelier hat die in Klammern beigefügten Zahlen bei der Ausrechnung gefunden, die namentlich bei niedriger Temperatur eine merkliche wohl von rechnerischen Abkürzungen herstammende Abweichung zeigen.

Le Chateliers  
Rechenergebnis  
im Vergleich zur  
Beobachtung.

Von den fünf Werten stimmen die drei letzten mit Schätzungen bzw. Rechnungen, die Le Chatelier an seine und Mallards erörterten Explosionsversuche knüpft. Der kleine

Wert bei  $1500^{\circ}$  ist im Einklang damit, daß die Dichte bei dieser Temperatur keine Abnormität zeigt. Ob das Rechnungsergebnis für  $1300^{\circ}$  C als verträglich mit der Erfahrung angesehen werden kann oder nicht, muß im Hinblick auf Devilles unsichere Bestimmung des Dissoziationsgrades im Porzellanrohr dahingestellt bleiben. Man wird darüber nur ins klare kommen können, wenn man den Devilleschen Versuch genauer wiederholt. Es scheint aber vorerst wahrscheinlich, daß die Dissoziation bei  $1300^{\circ}$  C größer ist als sie nach der Le Chatelierschen Formel erscheint.

Die Beurteilung der Le Chatelierschen Rechnung gestaltet sich verschieden, je nachdem man sie vom Standpunkt der Theorie oder im Hinblick auf praktische Nützlichkeit betrachtet. Von vornherein muß in jedem Falle zugegeben werden, daß der ganze Komplex der von Le Chatelier höchst geistreich behandelten Erscheinungen oberhalb  $2000^{\circ}$  hinsichtlich der Temperaturen mit erheblicher Unsicherheit behaftet ist. Der Gleichgewichtszustand, den Le Chatelier für  $3000^{\circ}$  C annimmt, kann möglicherweise einer Temperatur zugehören, die um einige hundert Grad verschieden ist. Es liegen aber bisher keine Beobachtungen vor, welche eine Verbesserung der Le Chatelierschen Annahmen für diese extremen Temperaturen erlauben.

Geht man nun von der technischen Frage aus, welche Temperaturen sich bei der Verbrennung von Kohlenoxyd erreichen lassen und welche Grenzen die Dissoziation der Kohlensäure der Heizwirkung des Kohlenoxydes zieht, so ist diese Unsicherheit nicht erheblich störend und der Le Chateliersche Ausdruck liefert jedenfalls eine befriedigende Antwort. Es schreibt sich das daher, daß die Dissoziation unter  $1700^{\circ}$  C für die praktisch wichtigen Zustände auf alle Fälle klein ist und eine Unsicherheit ihres Betrages um ihren vollen Eigenwert nichts ausmacht. Oberhalb  $1700^{\circ}$  C gestalten sich diese Verhältnisse anders. Aber die Ansprüche, welche man für technische Zwecke an die Genauigkeit des Rechenergebnisses stellt, werden um so geringer, je weiter man über  $1700^{\circ}$  C hinausgeht. Bis  $1700^{\circ}$  C hinauf interessieren technisch so gut wie ausschließlich die Dissoziationsgrade der Kohlensäure beim Partialdrucke derselben von 0,1 bis 0,2 Atm. Diese Dissoziationsgrade begrenzen die Höchsttemperaturen, die man durch Verbrennung unserer üblichen Heizmaterialien mit der eben zureichenden Luftmenge bei gewöhnlichem Drucke erreichen kann. Der erreichbare Partialdruck der Kohlensäure in

Beurteilung der  
Le Chatelier-  
schen Rechnung

Betrachtung  
vom tech-  
nischen Stand-  
punkt.



einem Rauchgase hängt stöchiometrisch von der Zusammensetzung des Brennmaterials ab. Bei der Verbrennung reinen Kohlenstoffs erreicht er 0,21 Atm., da von den 21 Volumteilen Sauerstoff, welche die Luft in 100 Volumteilen enthält, jeder einzelne durch ein Volumteil Kohlensäure im Rauchgas vertreten werden kann.<sup>1)</sup> Bei der Verbrennung wasserstoffhaltiger Brennmaterialien sinkt der erreichbare Partialdruck der Kohlensäure. Bei der Leuchtgasverbrennung z. B., bei welcher auf 1 ccm CO<sub>2</sub> etwa 2 ccm Wasserdampf gebildet werden, können 100 ccm Luft günstigstenfalls neben 79 ccm Stickstoff 10<sup>1</sup>/<sub>2</sub> ccm CO<sub>2</sub> und 21 ccm Wasserdampf ergeben, womit der erreichbare Partialdruck der Kohlensäure auf 10,5 : 110,5 d. i. rund 0,1 Atm. begrenzt ist. Bei diesen Partialdrucken ist die Dissoziation bis 1700° C sehr klein. Niedere Partialdrucke, bei denen die Dissoziation prozentisch stärker ist, kommen nicht in Betracht, weil sie durch Gegenwart eines Luftüberschusses bedingt werden, der aus mehreren Gründen die Berücksichtigung der Dissoziation um so mehr entbehrlich macht, je stärker er ist. Erstlich nämlich drängt der Luftüberschuss zufolge des Sauerstoffgehaltes der Luft die Dissoziation zurück. Zweitens bleiben die Temperaturen, welche man bei Verbrennungsprozessen erreicht, bei denen die Abgase nur kleine Kohlensäuregehalte haben, immer niedrig, weil die große Masse der verdünnenden Gase durch die Verbrennungswärme mit erwärmt werden muß. Bei niederer Temperatur aber wird die Dissoziation kleiner. Dabei kommt noch in Betracht, daß der unmittelbare Einfluss, den ein Quantum verdünnender Luft auf die Temperatur übt, indem es bewirkt, daß sich die Verbrennungswärme einer größeren Gasmasse mitteilt, bis 1700° C bei weitem größer ist als der mittelbare Einfluss, der aus der relativ geringen Änderung des an sich kleinen Dissoziationsgrades stammt. Auf der anderen Seite kommen die Dissoziationsverhältnisse bis 1700° C auch dort nicht in Betracht, wo wir die Verbrennung in Explosionsmotoren vornehmen. Denn dabei ist der Gesamtdruck der Gase weit höher als eine Atmosphäre; dem entsprechend ist auch der Kohlensäurepartialdruck stärker und die Dissoziation, die immer mit wachsendem Kohlensäuredruck sinkt, nimmt ab. In der Tat hat auch Langen bis 1700° C bei seinen Explosionsversuchen kein Anzeichen von Dissoziation wahrgenommen. Nun

---

<sup>1)</sup> Vergl. Buntes Heizlehre in Muspratts Technischer Chemie. 4. Aufl., Bd. IV. Braunschweig 1893. S. 314.

fallen in das Temperaturbereich bis  $1700^{\circ}\text{C}$  alle technischen Verbrennungsprozesse mit Ausnahme der in einzelnen Hochofenzonen geschehenden Vorgänge. Auch die Leuchtflammen mit Ausnahme der Azetylenflamme überschreiten diese Grenze nicht wesentlich. Wollen wir Verbrennungsprozesse so führen, daß erheblich höhere Temperaturen erhalten werden, und praktische Rechnungen dafür anstellen, so kommt in Betracht, daß die Wärmeverluste durch Leitung und Strahlung mit weitersteigender Temperatur rasch zunehmen. Die Unsicherheit, die dieser Posten dem Rechnungsergebnis zufügt, wird dann so groß, daß eine Unsicherheit hinsichtlich der Dissoziation dem gegenüber nicht gar schwer ins Gewicht fällt. Man kann also für dieses ganze Gebiet von Verbrennungserscheinungen mit dem Ausdruck von Le Chatelier genügend auskommen.

Vom Standpunkt der Theorie gestaltet sich die Beurteilung wesentlich anders. Auf theoretischen Boden tretend, werden wir an dem Ausdruck von Le Chatelier zunächst aussetzen, daß für den Unterschied im Zuwachs der spez. Wärmen von 1 Mol  $\text{CO}$  plus  $\frac{1}{2}$  Mol  $\text{O}_2$  gegen 1 Mol  $\text{CO}_2$  ein Wert  $\sigma'' = 0,0036$  angenommen ist, der mit den Messungen, die wir in dem Bereich der Temperaturen bis  $2000^{\circ}\text{C}$  besitzen, nicht genügend begründet werden kann. Wenn die Berechnungen und Beobachtungen Le Chateliers über die Explosionen des Kohlenoxydknallgases und die Devillesche Flamme nicht vorlägen, so würde man sicherlich den auf Grund des Devilleschen Versuches im Rohr und der Beobachtungen von Langen früher ausgewerteten Ausdruck 3) (S. 152) für die Reaktionsenergie der Kohlensäurebildung bevorzugen. Aber man überzeugt sich leicht, daß dessen Verwendung für Temperaturen, die  $2000^{\circ}\text{C}$  stark überschreiten, ganz ausgeschlossen ist, wenn man nicht glauben will, daß die von Le Chatelier für  $3000^{\circ}\text{C}$  angenommene Spaltung schon  $700^{\circ}$  früher erreicht wird. Ein Fehler von dieser Größe aber erscheint bei der Schätzung Le Chateliers ausgeschlossen. Wählt man statt der spez. Wärmen nach Langen diejenigen, die Mallard und Le Chatelier aus den zerquetschungsmanometrischen Beobachtungen bei viel höherer Temperatur berechnet haben, so erhält man

$$A = 67200 - 3,28 T \ln T + 0,00204 T^2 - RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} - 2,8 T \quad 5)$$

Dabei ist wieder Devilles Versuch im Rohr als richtig genommen. Mit diesem Ausdruck läßt sich wieder bis  $2000^{\circ}\text{C}$  das wenige, was wir über die Dissoziation wissen, genügend

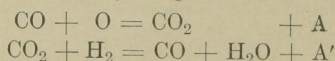
Betrachtung  
vom theoretischen  
Standpunkt.



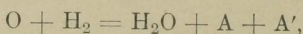
vereinigen. Für die Temperatur, bei welcher die Gleichgewichtskonstante den Wert 3,67 erreicht, aber ergibt sich wieder der mit Le Chateliers Betrachtungen unvereinbare Wert von ca. 2300° C. Unter diesen Verhältnissen wollen wir so verfahren, daß wir für die weitere Rechnung zwar Le Chateliers Ausdruck 4) festhalten, bei den numerischen Auswertungen aber die Beträge hinzufügen, welche sich nach den Formeln 3) und 5) berechnen würden. Wir werden finden, daß die speziellen Anwendungen, die wir machen, von diesem Unterschiede nicht wesentlich berührt werden.

Fall II: Die  
Wasserbildung.

Wir können aus dem Ausdruck für die Kohlensäurebildung eine weitere Folgerung ableiten, indem wir ihn mit dem früheren Ausdruck für das Wassergasgleichgewicht kombinieren. Setzen wir



und addieren, so folgt



Wir gewinnen also die Reaktionsenergie  $A''$  der Wasserbildung, indem wir diejenige der Kohlensäurebildung und der Wassergasreaktion addieren. Dies liefert

$$A = 67300 - 3,4 T \ln T + 0,0036 T^2 - R T \ln \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} - 2,28 T$$

$$A' = -9650 + 1,55 T \ln T - 0,00195 T^2 - R T \ln \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}$$

$$A'' = 57650 - 1,85 T \ln T + 0,00165 T^2 - R T \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} - 2,28 T$$

Dieser Ausdruck für die Reaktionsenergie der Wasserbildung setzt einen Unterschied der mittleren spez. Wärmen voraus (zwischen 0 und  $T$  bei konstantem Druck)

$$c_{(\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2)} - c_{\text{H}_2\text{O}} = 1,85 - 0,00165 T.$$

Der Wert ist etwas anders, als er sich aus den üblichen Angaben der spez. Wärmen von Wasserdampf und permanenten Gasen ergibt<sup>1)</sup>. Es ist das in dem Vorgehen begründet, das

<sup>1)</sup> Z. B.:

1. Mallard und Le Chatelier (ältere Werte):

$1\frac{1}{2}$ Mole perm. Gase . .	9,93 + 0,0009 T
1 Mol $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf . . .	6,69 + 0,00328 T
	3,24 - 0,0023 T.

wir bei Ableitung der Werte für die Kohlensäuredissoziation und für das Wassergasgleichgewicht benutzt haben. Zur Prüfung des Ausdrucks an der Erfahrung stehen nur wenige Daten zu Gebote. Es liegen erstlich nämlich über die Reaktionsenergie der Wasserdampfbildung bei gewöhnlicher Temperatur Messungen an der Knallgaskette vor. Es ist zweitens von Victor Meyer und Langer beobachtet worden, daß bei ca. 1200° C eine eben nachweisbare Wasserdissoziation stattfindet, und es ist drittens von Nernst (l. c.) bei 1973° C keine sichere Abweichung der Wasserdampfdichte von der normalen unter gleichen Verhältnissen wie bei der Kohlensäure beschrieben gefunden worden. Berechnen wir mit  $A'' = \text{Null}$  die Gleichgewichtskonstante bei 1473° abs. und 2246° abs., so finden wir

$$K_p (1473^\circ) = 4,6 \cdot 10^5 (1,8 \cdot 10^5) [22 \cdot 10^5]^1)$$

$$K_p (2246^\circ) = 654 (146) [148]$$

Da in beiden Fällen beim Druck einer Atmosphäre beobachtet wurde, folgt nach der bei der Kohlensäure entwickelten Formel

$$\frac{1}{K_p} = \sqrt{\frac{p_{\text{H}_2}^3}{2}}$$

2. Mallard und Le Chatelier (Zerquetschungsmanometer):

$$1\frac{1}{2} \text{ Mole perm. Gase} \quad . \quad . \quad 9,21 + 0,00183 T$$

$$1 \text{ Mol H}_2\text{O-Dampf} \quad . \quad . \quad 6,98 + 0,00287 T$$

$$\hline 2,23 - 0,00104 T.$$

3. Le Chatelier (letzte Werte):

$$1\frac{1}{2} \text{ Mole perm. Gase} \quad . \quad . \quad 9,75 + 0,0009 T$$

$$1 \text{ Mol H}_2\text{O-Dampf} \quad . \quad . \quad 6,5 + 0,0024 T$$

$$\hline 3,25 - 0,0015 T.$$

4. Langen:

$$1\frac{1}{2} \text{ Mole perm. Gase} \quad . \quad . \quad 9,93 + 0,0009 T$$

$$1 \text{ Mol H}_2\text{O-Dampf} \quad . \quad . \quad 7,29 + 0,00215 T$$

$$\hline 2,64 - 0,00125 T.$$

5. Langen (Schreibers Berechnung):

$$9,88 + 0,0008 T$$

$$1\frac{1}{2} \text{ Mole perm. Gase} \quad . \quad . \quad 8,82 + 0,00116 T$$

$$\hline 1,06 - 0,00036 T.$$

<sup>1)</sup> Der frei stehende Wert ergibt sich unmittelbar aus unserer Formel. Benutzt man zur Ableitung der Wasserdampfbeziehung nicht die Kohlensäure-Formel (4) nach Le Chatelier (Seite 153) sondern die entsprechende Formel (3) auf Seite 152, so folgt der in runden Klammern stehende Wert. Die in eckigen Klammern beigefügte Zahl ergibt sich mit dem Ausdruck (5) auf Seite 157.



für 1473° abs. der Partialdruck des Wasserstoffs zu circa  $1 \cdot 10^{-4}$  bis  $2 \cdot 10^{-4}$  Atm. und bei 2246° abs. zu ca. 0,025 Atm. im Gleichgewichte. Die erste Zahl entspricht  $1\frac{1}{2}$  bis 3 ccm Wasserstoff plus Sauerstoff auf 10 l Wasserdampf. Victor Meyer und Langer geben an, daß sie bei andauerndem Durchleiten eines lebhaften Wasserdampfstromes durch ein auf ca. 1200° erhitztes Platinrohr einige ccm eines explosionsfähigen Gases gesammelt haben, was damit verträglich erscheint. Die zweite Zahl entspricht einer Dissoziation von etwa 2,5%, die in die Fehlergrenzen der Nernstschen Dichtemessung fällt.<sup>1)</sup>

Die Knallgaskette bei gewöhnlicher Temperatur.

Hinsichtlich der Knallgaskette stellen wir zunächst fest, daß unsere Formel der Reaktionsenergie für 25° C den Wert liefert

$$A = 57650 - 3670 - R \cdot 298 \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$= 53980 - R \cdot 298 \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

Bose<sup>2)</sup> hat die Knallgaskette bei 25° C studiert, indem er Sauerstoff und Wasserstoff von Atmosphärendruck verwendete. Als Wasserdampfdruck seines Elektrolyten darf wohl die Dampftension reinen Wassers gesetzt werden. Danach wird

$$- R \cdot 298 \cdot \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} \text{ gleich } + 2029 \text{ cal, so daß unsere Formel}$$

den Wert  $A = 56020$  cal erwarten läßt. Bose fand  $52654 \pm 693$  cal. Der Unterschied ist nicht unerheblich. Während Bose die Kraft der Knallgaskette zu  $1,1392 \pm 0,0150$  Volt (bei 760 mm Druck und 25° C) ermittelte, hätte er nach unserer Rechnung

<sup>1)</sup> Es existiert noch die Angabe von A. W. v. Hofmann (Berl. Ber. 23, 2, 3314 [1890]), nach der ein sehr starker Wasserdampfstrom, an einer weißglühenden Platinspirale vorbeigejagt, soviel Knallgas enthält, daß man in einigen Sekunden davon genug sammeln kann, um eine Explosion auszuführen, die das Eudiometer eben noch erträgt. Um diese Beobachtung ein wenig mit unseren Formeln vergleichbar zu machen, sei bemerkt, daß nach unseren Formeln der Liter Wasserdampf bei Atmosphärendruck und 1723° C etwa 20 ccm Knallgas enthält; welche von den drei in der voranstehenden Anmerkung nochmals erläuterten Grundannahmen gewählt wird, macht dabei wenig aus.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chemie 34 (1900) 701 und 38 (1901) 1 daselbst auch ausführliche Literaturangaben.

1,212 Volt beobachten müssen.<sup>1)</sup> Ich möchte auf die Abweichung von rund 80 Millivolt aber kein zu großes Gewicht legen.

Es ist nicht sicher, ob Boses Wert nicht zu niedrig ist. Es ist zu beachten, daß zunächst Smale 1,073 Volt für die Knallgaskette fand, und daß dieser Wert allgemein akzeptiert wurde, bis Czepinsky, Bose und Crotofino höhere Werte ermittelten, unter denen Boses Zahl die wohl am sorgfältigsten abgeleitete ist. Eine weitere Erhöhung des Wertes um einige hundertstel Volt erscheint nicht ausgeschlossen, wenn man erwägt, daß die Verhältnisse der Knallgaskette hinsichtlich der Sauerstoffelektrode noch völlig ungeklärt sind. Es fehlt an jedem Beweis dafür, daß eine platinerte Platinelektrode in einem mit Sauerstoff von Atmosphärendruck gesättigten Elektrolyten sich mit diesem Sauerstoff ganz ins Gleichgewicht setzt. Platinmoor stellt nach L. Wöhler<sup>2)</sup> nicht reines Platin sondern ein Platinhydroxydul dar, dessen elektromotorische Eigenschaften nicht näher bekannt sind. Es kann sehr wohl in der Natur dieser Elektrode begründet sein, daß sie sich in Gegenwart von Sauerstoff wie eine nahezu aber nicht völlig gesättigte Lösung von Sauerstoff verhält und darum eine zu kleine Kraft der Knallgaskette vortäuscht. Abegg und Spencer<sup>3)</sup> haben gezeigt, daß an platinierem Platin jedenfalls kein anderer Wert als der Bosesche erhalten werden kann. Ihre interessante Untersuchung läßt aber die Möglichkeit noch offen, daß die Eigenschaften des Platinmoores den Wert beeinflussen.

Genauigkeit des Wertes der Knallgaskette bei gewöhnlicher Temperatur.

Auf der anderen Seite werden wir nicht verkennen, daß eine Berechnung der Reaktionsenergie bei 25° C mit Hilfe unserer Formel uns sehr weit von dem Gebiet entfernt, in welchem der derselben zugrunde liegenden Beobachtungen gemacht sind. Namentlich mißlich ist der Umstand, daß wir weit unter die kritische Temperatur des Wasserdampfes dabei herabgehen und somit in ein Gebiet kommen, in dem die spez. Wärmen die früher besprochenen Unregelmäßigkeiten zeigen. Wir werden danach

Die Knallgaskette bei hoher Temperatur.

<sup>1)</sup> Mit Zugrundelegung der auf Langens Wärmen und den Devilleschen Versuch im Rohr basierten Kohlensäure-Dissoziationsgleichung (3) (Seite 152) ergibt sich 1,208 Volt, mit Zugrundelegung der zerquetschungsmanometrischen Wärmen und Devilles Rohrversuch für die Kohlensäuregleichung (Seite 157 Gleichung 5) 1,227 Volt.

<sup>2)</sup> Berl. Ber. 36 (1903) 3476 und Z. f. anorg. Chemie 40 (1904) 423.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 44 (1905).



wünschen, die Formel an Messungen der Knallgaskette bei viel höherer Temperatur zu prüfen. Solche haben Haber und Bruner<sup>1)</sup> ausgeführt, indem sie geschmolzenes Ätznatron als Elektrolyten verwandten. Sie fanden:

$t$ Grade	$T$ Grade	EMK Volt	$A''$ cal.	$A''$ berechnet nach unserer Formel <sup>2)</sup>
312	585	1,24	57313	$49993 - 2668 \log^{10} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$
412	685	1,15	53153	$48600 - 3124 \log^{10} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$
532	805	1,03	47607	$46933 - 3671 \log^{10} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$

Wasserstoff und Sauerstoff besaßen bei diesen Versuchen annähernd Atmosphärendruck, so daß man den Nenner der logarithmischen Glieder gleich eins setzen darf. Die Wasserdampfensionen über geschmolzenem Ätznatron aber sind nicht genügend bekannt, um Rechnung und Beobachtung sicher miteinander zu vergleichen. Nur so viel läßt sich sagen, daß unsere Formel verhältnismäßig recht gute Werte zu liefern scheint, wenn wir sie mit dem Ergebnis dieser Beobachtungen vergleichen. Es wird dadurch die Vermutung unterstützt, daß der wahre Wert der Knallgaskette höher liegt, als ihn Czepinski und Bose gefunden haben.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie X (1904), 697.

<sup>2)</sup> Mit Zugrundelegung der Kohlensäuregleichung 5 auf Seite 157 ergeben sich die Werte

$$\begin{aligned} &\text{bei } 312^\circ \text{ zu } 45620 \\ &> 412^\circ > 43230 \\ &> 532^\circ > 40330. \end{aligned}$$

<sup>3)</sup> Zur Vermeidung von Mißverständnissen möchte ich darauf hinweisen, daß man die Richtigkeit eines Wertes für die Kraft der Knallgaskette nicht durch den Nachweis begründen kann, daß dieser Wert  $A''$  die Beziehung erfüllt (S. 22):

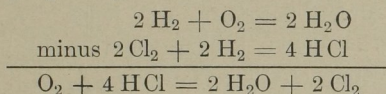
$$A'' - T \frac{dA}{dT} = Q.$$

Diese Beziehung stimmt immer, wenn sich Wasser in reversibler Art bildet. Ob aber die Elektroden im Gleichgewichte mit Sauerstoff und Wasserstoff von Atmosphärendruck stehen, bleibt dabei ganz unbestimmt. Entspricht der Elektrodenzustand geringerem Gasdruck, so fällt  $A''$  kleiner aus,  $T \frac{dA}{dT}$  aber ist ebensoviel größer und umgekehrt.

Wie wir gesehen haben, sind die einfachen Grundfälle der Dissoziation beim Wasser und bei der Kohlensäure noch experimentell recht wenig durchgearbeitet. Die Ausdrücke für die Reaktionsenergie besitzen deshalb weniger Sicherheit als wir wünschen. Immerhin wollen wir wagen, mit ihrer Hilfe weiter zu gehen, indem wir von der Wasserbildung zum Deaconprozefs fortschreiten.

Fall III: Der Deacon'sche Chlorprozefs.

Dieser Vorgang entspricht der Differenz



Wir fanden früher (dritte Vorlesung) den Ausdruck für die Reaktionsenergie der Salzsäurebildung. Wir vervierfachen ihn, damit er für die Bildung von 4 Molen HCl dient und ziehen ihn von der Energie der Bildung von zwei Molen Wasserdampf ab.

$$2A'' = 115300 - 3,7 T \ln T + 0,0033 T^2 - RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} - 4,56 T$$

$$4A = 88000 - RT \ln \frac{p_{\text{HCl}}^4}{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{Cl}_2}^2} + 5,36 T$$

$$A''' = 27300 - 3,7 T \ln T + 0,0033 T^2 - RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot p_{\text{Cl}_2}^2}{p_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{HCl}}^4} - 9,92 T.$$

Unserer Gewohnheit gemäß beziehen wir die Gleichung wieder auf Zerlegung von ein Mol Salzsäure statt von vier Molen. Sie wird dann 6)

$$A = 6825 - 0,925 T \ln T + 0,000825 T^2 - RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \cdot p_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{p_{\text{O}_2}^{1/4} \cdot p_{\text{HCl}}} - 2,48 T.$$

Diese Gleichung für die Energie der Reaktion können wir an Versuchen von Lunge und Marmier<sup>1)</sup> prüfen. Zu dem Ende wollen wir auf diese Versuche ein wenig näher eingehen. Lunge und Marmier leiten meist trockene, gelegentlich auch feuchte Mischungen von Chlorwasserstoffgas und Sauerstoff (gelegentlich Luft) über Ziegelsteinbrocken, die mit Kupferchlorid getränkt, getrocknet und auf Temperaturen in der Nähe von 450° erhitzt werden. Gegenversuche mit Wasserdampf und

Versuche von Lunge und Marmier.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chemie (1897) 105 und Dissertation E. Marmier, Über die Darstellung von Chlor nach dem Verfahren von Deacon und Mond, Zürich, 1897.



Chlor wurden nicht gemacht. Ziel der Untersuchung war die Bestimmung des Zersetzungsgrades. Wird von jedem Mol Salzsäure der Bruchteil  $x$  zersetzt, wobei  $\frac{x}{2}$  Mole Chlor entstehen, so ist im Endgas

$$\frac{\text{Cl}_2}{\text{HCl}} = \frac{x}{2(1-x)}$$

Dieser Quotient stellt ebensowohl das Verhältnis der Mole Chlor zu den Molen Salzsäure, wie jenes der Volumprocente oder Partialdrucke dieser beiden Gasarten in dem Gase dar, welches beim Versuche erhalten wird.

Gleichgewichtskonstante und Zersetzungsgrad beim Deaconprozefs.

Die Gleichgewichtskonstante des Deaconprozesses ist gegeben durch

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \cdot p_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{p_{\text{O}_2}^{1/4} \cdot p_{\text{HCl}}} = K_p.$$

Um in diesen Ausdruck das Verhältnis  $\frac{\text{Cl}_2}{\text{HCl}}$  einzuführen, multiplizieren wir Zähler und Nenner mit  $p_{\text{Cl}_2}^{1/2}$  und erhalten

$$\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{HCl}}} \cdot \frac{1}{p_{\text{O}_2}^{1/4}} \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}}{p_{\text{Cl}_2}^{1/2}} = K_p.$$

oder mit Einführung des eben gefundenen Wertes für den ersten Quotienten

$$\frac{x}{2(1-x)} \cdot \frac{1}{p_{\text{O}_2}^{1/4}} \cdot \sqrt{\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Cl}_2}} = K_p \dots \dots \dots 7)$$

Die unter dem Wurzelzeichen stehenden Größen können Partialdrucke, Volumprocente oder Mole pro Volumeneinheit sein, da die Maßgröße herausfällt. Der Ausdruck erfährt eine Vereinfachung, wenn die Ausgangsmischung trocken ist. Dann entsteht nämlich ebensoviel Chlor wie Wasserdampf, so daß die Wurzel  $\sqrt{\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Cl}_2}}$  den Wert Eins hat. Für diesen Fall wird also

$$\frac{x}{2(1-x)} \frac{1}{p_{\text{O}_2}^{1/4}} = K_p \dots \dots \dots 7a)$$

Diese Formel unterrichtet uns zunächst darüber, daß der Zersetzungsgrad, sofern das Gleichgewicht erreicht wird, durch den Sauerstoffüberschufs im Gase verhältnismäßig wenig beeinflusst wird. Denn nicht der Partialdruck des Sauerstoffes, sondern seine vierte Wurzel tritt in der Gleichung auf. Wenn nun der

Partialdruck einmal z. B. 0,9 Atm. und ein andermal nur 0,05 Atm. beträgt, so ist die vierte Wurzel im einen Falle 0,974, im anderen 0,474. Die Änderung des Sauerstoffdruckes auf das 18 fache, ändert also den Quotienten  $1/p_{O_2}^{1/4}$  nur etwa auf das Doppelte, und damit einen Zersetzungsgrad, der etwa zuvor 0,6 betrug (60%), in rund 0,75 (ca. 75%), wie man aus Gleichung 7) (S. 164) leicht berechnet.

Lunge und Marmier geben den Partialdruck des Sauerstoffs im Endgase nicht an, teilen aber die Zusammensetzung der Ausgangsmischung und deren Druck mit, aus der er mit Hilfe des Zersetzungsgrades nach folgendem Beispiel berechenbar ist:

Berechnungsweise der Versuche von Lunge und Marmier.

Anfangsgas 8,5% HCl, 91,5% O<sub>2</sub>, 737 mm Druck,  
gefunden  $x = 0,83$ .

Verwandelte Salzsäure:  $0,83 \cdot 8,5 = 7,05$  ccm.

Daraus stöchiometrisch entstanden: 3,52 ccm Cl<sub>2</sub>;  
3,52 ccm H<sub>2</sub>O.

Dabei stöchiometrisch verbraucht: 1,76 ccm O<sub>2</sub>.

Folglich Endgas:

Summe:	Cl <sub>2</sub>	HCl	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Druck
98,23 ccm:	3,52 ccm	1,45 ccm	89,74 ccm	3,52 ccm	wie beim Anfangsgas

Danach  $p_{O_2} = \frac{89,74}{98,23} \cdot \frac{737}{760} = 0,888$  Atm.

$$p_{O_2}^{1/4} = 0,968$$

$$\frac{x}{2(1-x)} = 2,44$$

$$\frac{x}{2(1-x)} \cdot \frac{1}{p_{O_2}^{1/4}} = K_p = 2,51.$$

In Formeln läßt sich das eben im Beispiel erläuterte Vorgehen ausdrücken durch:

$$p_{O_2} = \frac{O_2 - \frac{x}{4} HCl}{O_2 - \frac{x}{4} HCl + HCl} \cdot \frac{B}{760}$$

wo  $B$  der Barometerstand, O<sub>2</sub> und HCl die Prozentgehalte im Anfangsgas sind.

Auf diese Art ist  $p_{O_2}$  für Tabelle 1 (S. 168) berechnet worden.



Die Rolle der  
Reaktions-  
geschwindig-  
keit beim  
Deaconprozefs.

Lunge und Marmier verwenden Gasmischungen, in denen der Sauerstoff von ungefähr der theoretischen Menge bis zu fast 100 fachem Überschuße wechselt. In jenen Gasmischungen, die nur wenig Chlorwasserstoff enthalten, genügt der Umsatz einer vergleichsweise kleinen Menge, um das Gleichgewicht zu erreichen. Je geringer der Sauerstoffüberschuß wird, um so größer muß die Menge werden, die sich umsetzt, damit das Gleichgewicht erreicht wird. Nun werden alle Gasmischungen mit annähernd gleicher Geschwindigkeit über den Katalysator geführt. Die erklärliche Folge ist, daß die Gasmasse bei niederen Temperaturen dem Gleichgewicht um so ferner bleibt, je näher sie der theoretischen Mischung in ihrer Zusammensetzung kommt. Man erkennt dies an einem abnorm großen Rückgang der Zersetzungsgrade bei abnehmendem Sauerstoffüberschuß. Bei höheren Temperaturen ( $480^{\circ}\text{C}$ ) tritt dieses Phänomen nicht mehr stark auf, woraus geschlossen werden darf, daß die Reaktionsgeschwindigkeit jetzt ausreicht, um auch die theoretische Gasmischung bis zum Gleichgewicht zu verändern.

Lunge und Marmier haben dem Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeit keine wesentliche Wichtigkeit beigemessen, indem sie auf Deacons eigenem Ergebnis fußten, nach welchem bei einer »genügenden« Katalysatoroberfläche der Einfluß der Gasgeschwindigkeit entfällt. In den besprochenen Versuchsreihen von Lunge und Marmier ist bei hohen Zersetzungsgraden in sauerstoffreichen Mischungen, in denen das Gleichgewicht leicht erreicht wird, die Katalysatoroberfläche offenbar in diesem Sinne »genügend« groß. Bei den relativ sauerstoffarmen Mischungen aber trifft es schon bei  $430^{\circ}$  nicht mehr zu, und je niedriger die Temperatur wird, um so sauerstoffreichere Gemenge findet man noch unvermögend bei der ihnen von Lunge und Marmier zugeteilten Geschwindigkeit, das Gleichgewicht und den diesem entsprechenden hohen Zersetzungsgrad zu erreichen.

Die Ver-  
änderung des  
Katalysators bei  
den Versuchen.

Die Beobachtungen von Lunge und Marmier sind an einem Katalysator angestellt, der nach eigener Angabe der beiden Forscher nicht unverändert blieb. In ihren Versuchszahlen macht sich diese Erscheinung dadurch geltend, daß die abziehenden Gase bald mehr bald weniger Chlor (in gebundener und freier Form zusammen) enthalten, als die zugeführten Gase. Es scheint nicht, daß das Gleichgewicht der abziehenden Gase dadurch getrübt wird. Das ist auch theoretisch durchaus nicht

notwendig. Haber und van Ordt<sup>1)</sup> haben bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Kalziumnitrid ebenfalls beobachtet, dafs das Ammoniakgleichgewicht in den abziehenden Gasen (annähernd) bestand, während das Nitrid sich langsam veränderte. Beim technischen Wassergasprozefs findet nach Betrachtungen, die in der letzten Vorlesung Platz finden, dasselbe statt. Aber die Veränderung des Katalysators ist darum für uns störend, weil sie bedingt, dafs das Verhältnis  $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Cl}_2}$  auch bei trockenem Anfangsgas vom Werte eins abweicht. Gibt der Katalysator Chlor ab, während er Sauerstoff aufnimmt, so wird dies Verhältnis und damit die in der Formel (7) auftretende  $\sqrt{\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Cl}_2}}$  in den abziehenden Gasen  $< 1$  und folglich

$$\frac{x}{2(1-x)} \cdot \frac{1}{p_{\text{O}_2}^{1/4}} > K_p.$$

Die Störung ist naturgemäfs dort am erheblichsten, wo die Salzsäuremengen, die beim Versuch über den Katalysator gehen, am kleinsten sind, d. h. bei grossem Sauerstoffüberschufs. Denn eine kleine Chlorabgabe von seiten des Katalysators ändert dann das Verhältnis  $\frac{\text{Cl}_2}{\text{H}_2\text{O}}$  schon erheblich, da sich dies Chlor nur einer kleinen aus Salzsäure erzeugten Chlormenge beimengt. Lunge und Marmier haben dem ein gröfseres Gewicht nicht beigelegt, da sie lediglich den Zersetzungsgrad suchten. Der Zersetzungsgrad aber wird naturgemäfs — im Falle des Gleichgewichtes — dabei relativ wenig verschoben, da schon kleine Änderungen derselben genügen, um eine ziemlich erhebliche Änderung von  $\frac{x}{2(1-x)}$  herbeizuführen. Man erkennt das leicht, wenn man einige Beispiele rechnet.

Die folgende Tabelle enthält zunächst Daten, die Lunge und Marmier bei 480° C gesammelt haben. Sie stellen Mittelwerte aus den Doppelversuchen dar, die in Marmiers Dissertation die Nummern 69 bis 85 tragen. Die Einzelergebnisse liegen den Mitteln sehr nahe. Der erste Wert ist eingeklammert, weil der Unterschied zwischen angewandter Salzsäure und erhaltenem Chlor plus Salzsäure viel zu grofs ist, um einen brauchbaren Wert für die Gleichgewichtskonstante mit der Annahme  $\sqrt{\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Cl}_2}} = 1$  zu liefern.

Die Ergebnisse  
von Lunge  
und Marmier  
bei 480°.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chemie, 44 (1905) 341.



Tabelle I.

Druck mm Hg	Anfangsgas		Wiedergef. HCl <sup>1)</sup>	$x$	$p_{O_2}^{1/4}$	$\frac{x}{2(1-x)}$	$K_p$
	% HCl	% O <sub>2</sub>	% bei den Einzel- versuchen				
726	7,5	92,5	208 u. 212	0,87	0,97	(3,34)	(3,2)
726	15,1	84,9	74 u. 119	0,83	0,95	2,44	2,6
721	25,5	74,5	155 u. 104	0,82	0,91	2,28	2,5
723	42,2	57,8	75,6 u. 91,2	0,77	0,85	1,67	2,0
723	49,0	51,0	93 u. 93	0,76	0,82	1,58	1,9
720	57,3	42,7	91 u. 95	0,75	0,76	1,50	2,0
720	68,2	31,8	96 u. 105	0,73	0,68	1,35	2,0
718	80,8	19,2	92 u. 97	0,67	0,496	1,01	2,0

Ich schliesse daraus, dafs die Gleichgewichtskonstante der Deaconschen Reaktion bei 480° C den Wert 2,0 besitzt.

Vergleich von  
Theorie und  
Beobachtung.

Berechnen wir nun das Gleichgewicht aus unserer Formel für die Energie (Seite 163), indem wir  $A = \text{Null}$  setzen, so finden wir mit leichter Umformung

$$4,56 \log \frac{p_{H_2O}^2 \cdot p_{Cl_2}^2}{p_{O_2} \cdot p_{HCl}^4} = \frac{27300}{753} - 3,7 \cdot 2,3 \log^{10} 753 + 0,0033 \cdot 753 - 9,92$$

und daraus

$$\frac{p_{H_2O}^{1/2} \cdot p_{HCl}^{1/2}}{p_{O_2}^{1/4} \cdot p_{HCl}} = K_p = \mathbf{1,73.2)}$$

Die Übereinstimmung ist überraschend, wenn man an den langen und mit so vielerlei Unsicherheit behafteten Weg von der Kohlensäuredissoziation über das Wassergasgleichgewicht und die Wasserdissoziation hinweg denken, auf dem wir durch Verknüpfung mit Dolezaleks Messungen an Salzsäureketten unsere Formel abgeleitet haben.

Einfluss der  
Temperatur  
beim Deacon-  
prozefs.

Berechnen wir nun aus unserer Formel die Gröfse der Gleichgewichtskonstante — wiederum bei Atmosphärendruck — für die von Lunge und Marmier bevorzugte Temperatur von 430° C, so finden wir

$$\frac{p_{H_2O}^{1/2} \cdot p_{Cl_2}^{1/2}}{p_{O_2}^{1/4} \cdot p_{HCl}} = K_p \text{ (703 abs.)} = \mathbf{2,37.3)}$$

<sup>1)</sup> Das gef. Cl<sub>2</sub> ist in HCl umgerechnet und zu der gef. HCl addiert. Diese Summe ist in % der angew. HCl ausgedrückt.

<sup>2)</sup> Würden wir z. B. von dem Ausdruck 5) Seite 157 für die Kohlensäuredissoziation ausgegangen sein, so hätten wir  $K_p$  zu 1,835, also nicht erheblich verschieden berechnet.

<sup>3)</sup> Würden wir z. B. von dem Ausdruck 5) Seite 157 für die Kohlensäuredissoziation ausgegangen sein, so würden wir 2,711 gefunden haben.

Wir erkennen, dafs die Lage des Gleichgewichts für die Zwecke der Chlorbereitung günstiger wird, wenn wir kälter arbeiten.

Da man im Deaconprozefs eine möglichst weitgehende Oxydation der Salzsäure zu Chlor anstrebt, so wird man mit der Temperatur so weit als möglich hinabgehen. Die Grenze wird hier durch die Reaktionsgeschwindigkeit gezogen, die bald zu gering wird. Lunge und Marmier konnten zwar noch bei 310° C eine recht merkliche Umsetzung dartun. Die Praxis hat aber gelehrt, dafs man bis über 400° C gehen mufs, um brauchbare Resultate zu erhalten.

Ich gebe nun als Tabelle II die Versuchsergebnisse von Lunge und Marmier bei 430° C mit trockenem Anfangsgas

Die Ergebnisse von Lunge und Marmier bei 430° C.

Tabelle II.

Druck mm	% HCl	% O <sub>2</sub>	% N <sub>2</sub>	Wiedergefund. HCl in %	<i>x</i>	<sup>1</sup> / <sub>4</sub> p <sub>O<sub>2</sub></sub>	$\frac{x}{2(1-x)}$	<i>K<sub>p</sub></i>
737	8,5	91,6	—	109 u. 116	0,83	0,97	2,44	<b>2,51</b>
733	15,7	84,3	—	105, 113, 148	0,84	0,96	2,63	<b>2,74</b>
736,5	16,3	83,7	—	84, 101, 97	0,83	0,95	2,44	<b>2,57</b>
737	21,0	79,0	—	94, 111, 118	0,82	0,93	2,28	<b>2,45</b>
734,6	28,6	71,4	—	102, 103, 104	0,82	0,91	2,28	<b>2,51</b>
729	34,1	65,9	—	106 u. 112	0,81	0,88	2,13	<b>2,42</b>
730	40,2	59,8	—	105, 108, 117	0,78	0,86	1,77	2,05
735	51,1	48,9	—	177,3 u. 79,7	0,77	0,81	1,68	2,07
734	53,9	46,1	—	105, 99, 101, 102	0,76	0,79	1,60	2,92
734	54,1	45,9	—	102 u. 103	0,75	0,78	1,50	1,02
729	67,4	32,6	—	100 u. 104	0,58	0,71	0,71	1,00
729	72,5	27,5	—	106 u. 143	0,50	0,67	0,50	0,74
725	83,1	16,9	—	100 u. 105	0,39	0,55	0,32	0,58
726	6,6	19,5	73,9	82 u. 86	0,79	0,65 <sup>2)</sup>	1,88	<b>2,88</b>
725	12,7	18,2	69,1	102 u. 118	0,75	0,63	1,50	<b>2,38</b>
725	23,3	16,0	60,7	100 u. 102	0,74	0,58	1,42	<b>2,45</b>
727	26,0	15,4	58,6	83 u. 102	0,71	0,57	1,22	2,14
725	35,1	13,6	51,3	103 u. 103	0,65	0,53	0,93	1,75
720	41,4	12,2	46,4	103, 100	0,47	0,52	0,44	0,85
715	51,0	10,2	38,7	91 u. 100	0,45	0,46	0,41	0,90

1) Bei diesen Versuchen sind die *x*-Werte innerhalb der Versuchsgruppe stark schwankend.

2) Die Werte für p<sub>O<sub>2</sub></sub> sind von dieser Zahl ab nach der leicht ver-

ständlichen Formel 
$$\frac{O_2 - \frac{x}{4} HCl}{O_2 - \frac{x}{4} HCl + N_2 + HCl} \cdot \frac{B}{760}$$
 berechnet.

3) Bei diesen Versuchen sind die *x*-Werte stark schwankend.



Wir entnehmen der Tabelle II, daß das Gleichgewicht sich bei Benutzung von Sauerstoff bis zu etwa 35% Chlorwasserstoff im Gase herstellt. Wird der Sauerstoff teilweise durch Stickstoff vertreten, indem Luft statt Sauerstoffgas verwendet wird, so wird schon bei 26% Chlorwasserstoff das Gleichgewicht nicht mehr ganz erreicht, und bei 35,1 HCl bleibt die Umsetzung bereits recht merklich vom Gleichgewicht entfernt. Noch deutlicher zeigt sich der reaktionsfördernde Einfluß eines Sauerstoffüberschusses bei den Gemengen mit 50% HCl, von denen das Sauerstoffgemenge dem Gleichgewichte noch recht nahe steht, das Luftgemenge wesentlich davon entfernt ist.

Aufklärung  
einiger Punkte  
in den Ver-  
suchsergeb-  
nissen.

Lunge und Marmier haben ihrer Verwunderung darüber Ausdruck gegeben, daß der Zersetzungsgrad bei salzsäurereichen Gemengen, die ein gleiches Verhältnis  $\frac{\text{HCl}}{\text{O}_2}$  aufweisen, dann höher ist, wenn man Luft-Chlorwasserstoffgemenge betrachtet, als wenn man Luft-Sauerstoffmischungen ins Auge faßt.

Solche Gemenge sind z. B.

HCl	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	$\frac{\text{HCl}}{\text{O}_2}$	<i>x</i>
72,5	27,5	—	$\frac{4}{1,51}$	0,50
35,1	13,6	51,3	$\frac{4}{1,55}$	0,65

Die Ursache der Erscheinung ist aus unseren Überlegungen alsbald abzuleiten. Das Luftgemenge kommt seines niedrigen Salzsäuregehaltes willen dem Gleichgewichte noch ziemlich nahe, während im Sauerstoffgemenge die Reaktionsgeschwindigkeit trotz des fördernden Einflusses des Sauerstoffes nicht mehr zureicht, den großen notwendigen Umsatz zu bewirken.

Werte oberhalb  
480° C.

Ich möchte die Durchrechnung des höchst wertvollen Versuchsmateriales von Lunge und Marmier nicht erschöpfend durchführen und mich begnügen, noch zwei Versuchsgruppen bei höherer Temperatur zu erwähnen:

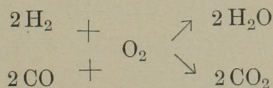
<i>b</i>	% HCl	% O <sub>2</sub>	% N <sub>2</sub>	Wiedergef. HCl in %	<i>x</i>	$\frac{1}{4} \frac{x}{p\text{O}_2}$	$\frac{x}{2(1-x)}$	<i>K<sub>p</sub></i>	<i>t</i> ° C
718	28,5	14,9	56,6	126 u. 113	0,70	0,56	1,17	2,1	510
722	26,6	15,3	58,1	73 u. 86	0,66	0,57	0,97	1,7	550

Die Konstanten  $K_p$  erscheinen hier auffallend hoch. Gibt doch unsere Formel für die Temperatur, bei der die Konstante gleich eins wird, gemäß dem Ausdruck:

$$2,48 = \frac{6825}{T} - 0,925 \ln T + 0,000825 T.$$

Den Wert (ca.)  $T = 850$ , also  $t$  (Celsiusgrade) =  $577^\circ$ . Hier aber ist zu beachten, dafs der Katalysator jedenfalls oberhalb  $470^\circ$ , nach Deacon schon von  $428^\circ$  an und nach Lunge und Marmier sogar spurenweise schon früher flüchtig ist. Infolgedessen wird oberhalb  $500^\circ\text{C}$  nicht wohl vermieden werden können, dafs der Katalysator in ein kälteres Gebiet des Reaktionsrohres nach dem Rohrausgang hin sich verbreitet und bewirkt, dafs die Gase nicht das der höheren Temperatur entsprechende ungünstige Gleichgewicht bewahren, sondern sich im Abkühlungsgebiet im Sinne vermehrter Chlorbildung umsetzen.

Wir schliessen die Betrachtung mit einem Hinweis auf die chemische »Stärke« von Chlor und Sauerstoff. Wir haben eben gesehen, dafs die Gleichgewichtskonstante des Deaconprozesses gegen  $577^\circ\text{C}$  eins wird. Nun beruht der Deaconprozefs auf der Verteilung des Wasserstoffs zwischen Chlor und Sauerstoff, die um den Wasserstoff konkurrieren. Wir folgern daraus, dafs beide Oxydationsmittel bei  $577^\circ\text{C}$  gleich stark sind. Bei niedriger Temperatur bemächtigt sich der Sauerstoff in überwiegendem Mafse des Wasserstoffs, bei höherer das Chlor. Danach hat Sauerstoff in der Kälte (unter  $577^\circ\text{C}$ ) und Chlor in der Hitze (über  $577^\circ\text{C}$ ) die stärkere Verwandtschaft zum Wasserstoff. Dies gilt natürlich nur unter vergleichbaren Bedingungen der Konzentration und die Frage ist: Was sind vergleichbare Konzentrationsverhältnisse? Es gibt einen analogen Fall, in dem die Beantwortung auf der Hand liegt, nämlich die Konkurrenz von Kohlenoxyd und Wasserstoff um den Sauerstoff:



Diesen Fall erledigt das Wassergasgleichgewicht. Die Gleichgewichtskonstante desselben wird bei etwa  $830^\circ\text{C}$  eins. Oberhalb dieser Temperatur überwiegt die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Wasserstoff, unterhalb jene zum Kohlenoxyd. Dabei sind die Verhältnisse vergleichbar, wenn Kohlenoxyd und Wasserstoff einerseits, Wasserdampf und Kohlensäure andererseits gleiche

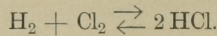
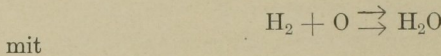
Die chemische  
Stärke von  
Chlor und  
Sauerstoff.



Partialdrucke haben. Wir können daraus sofort schliessen, dass ein bestimmtes Gemenge von Wasserdampf und Wasserstoff oberhalb 830° C mit kleineren Mengen freien Sauerstoffs verträglich ist als ein gleiches Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd, vorausgesetzt, dass der Druck in beiden Fällen derselbe ist. Kohlensäure dissoziiert (oberhalb 830°) also stärker als Wasserdampf. Die numerischen Werte, die wir für Kohlensäure- und für Wasserdampfdissoziation gefunden haben, entsprechen diesem Sachverhalt. Beim Vergleich von Chlor mit Sauerstoff liegen die vergleichbaren Bedingungen nicht so einfach, weil das gasförmige Chlor zweiwertig, der gasförmige Sauerstoff aber vierwertig ist. Ein Mol Chlor verbindet sich nur mit 1 Mol Wasserstoff, dagegen 1 Mol Sauerstoff mit 2 Molen Wasserstoff.

Wahl der vergleichbaren Bedingungen.

Nun beurteilen wir die »Stärke« chemisch unter Zugrundelegung äquivalenter Mengen. Wir vergleichen also



Im Gleichgewichte ist im einen Fall

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = K_{p(\text{H}_2\text{O})}$$

im anderen

$$\frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{Cl}_2}} = K_{p(\text{HCl})}^2$$

Wir müssen hier  $K_{p(\text{HCl})}^2$  setzen, da wir (S. 89)  $K_{p(\text{HCl})}$  auf ein Mol HCl bezogen haben. Das stärkere Oxydationsmittel wird den höheren Wert der Gleichgewichtskonstante haben. Nun benutzen wir van 't Hoff's Formel, um die »vergleichbaren« Zusammensetzungsverhältnisse zu finden

$$A = RT \ln K_p - RT \sum v' \ln p'$$

für beide Fälle und finden

$$A = RT \ln K_{p(\text{H}_2\text{O})} - RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

und

$$A' = RT \ln K_{p(\text{HCl})}^2 - RT \ln \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{Cl}_2}}$$

Werden die Quotienten

$$\ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad \text{und} \quad \ln \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{Cl}_2}}$$

gleich groß eingerichtet, so tragen sie zu der Reaktionsenergie  $A$  und  $A'$  gleich viel bzw. gleich wenig bei, und der Unterschied von  $A$  und  $A'$  läßt direkt den Unterschied der chemischen Stärke erkennen.

Wir können nun ebenso  $A$  wie  $A'$  mit Hilfe galvanischer Ketten bestimmen. Da in beiden Fällen die gleiche Anzahl von Äquivalenten sich umsetzt, so ist auch in beiden Fällen die Elektrizitätsmenge, die erzeugt wird, gleich. Die Reaktionsenergien  $A$  und  $A'$  verhalten sich mithin wie die elektromotorischen Kräfte der beiden Ketten. Für die eine haben wir die Messungen von Dolezalek, für die andere die von Bose, beide haben wir bereits kennen gelernt. Bose hat nur bei einem Werte des Wasserdampfdruckes beobachtet, den wir zu 0,031 Atm. setzen dürfen. Dolezalek hat hingegen bei verschiedenen Salzsäureddrücken gemessen, und wir werden nun leicht an der Hand der vorstehenden Überlegungen die vergleichbare Messung auswählen können. Da nämlich im vergleichbaren Falle sein soll

Vergleich der Knallgas- und der Chlorknallgaskette unter vergleichbaren Bedingungen.

$$\ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \ln \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{Cl}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}$$

so muß auch sein

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{ClH}}^2} = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{Cl}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}$$

Wir dürfen bei Boses Messung ohne merklichen Fehler den Druck sowohl des Wasserstoffs wie des Sauerstoffs gleich 1 Atm. setzen. Danach ist auch  $p_{\text{O}_2}^{1/2}$  gleich eins, und das Produkt  $p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}$  ist ebenfalls eins. Bei Dolezalek trifft die entsprechende Annahme nicht ganz so genau zu, weil der hohe Chlorwasserstoffdruck seiner starken Salzsäuren den Partialdruck des Chlors und Wasserstoffs beim angewandten Gesamtdruck von 1 Atm. merklich hinabsetzt. Immerhin wollen wir zunächst annehmen, daß auch in seinem Falle  $p_{\text{Cl}_2}$  und  $p_{\text{H}_2}$  einzeln und damit auch deren Produkt gleich eins war. Diese Überlegung lehrt, daß wir



solche Messungen zu vergleichen haben, um die chemische Stärke zu beurteilen, bei denen

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{HCl}}} = 1$$

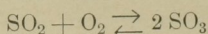
oder

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} = p_{\text{HCl}}.$$

Beträgt nun aber bei Bose der Wasserdampfdruck 0,031 Atm., so müssen wir den Wert von Dolezalek benutzen, bei dem der Salzsäurepartialdruck  $\sqrt{0,031}$ , d. h. 0,176 Atm. war. Für diesen Wert aber findet Dolezalek nach den früher angeführten Zahlen rund 1 Volt EMK. seiner Kette, während Bose bei der Knallgaskette 1,14 Volt gefunden hat. Berücksichtigen wir den zuvor erwähnten Umstand, daß die Partialdrucke von Chlor und Wasserstoff im Dolezalekschen Falle unter 1 Atm. lagen, so ergibt sich, daß wir als Vergleichskette eine solche mit noch konzentrierterer Salzsäure und darnach noch kleinerer EMK. wählen müssen. Der Unterschied der Knallgaskette gegen die vergleichbare Chlorknallgaskette wird dadurch noch größer. Der kleine Unterschied von 5° zwischen den Temperaturen von Bose und Dolezalek ändert an den Kräften zu wenig um hier beachtet zu werden. Das Ergebnis steht, wie nicht anders zu erwarten, in vollem Einklange mit dem Resultat, das wir aus dem Deaconprozesse gefolgert haben. Chlor ist also in der Kälte zwar ein rascher wirkendes, aber ein schwächeres Oxydationsmittel.

Wir wollen nun noch zwei weitere technisch wesentliche Gasreaktionen betrachten, nämlich die Bildung von Schwefelsäure aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff und die Bildung von Ammoniak aus den Elementen.

Die Bildung des Schwefelsäureanhydrides



besitzt als Grundlage des Kontaktverfahrens für Schwefelsäurefabrikation die allergrößte Bedeutung. Sie ist von verschiedenen Seiten studiert worden.

Ihre Wärmetönung beträgt nach Berthelots Angabe bei gewöhnlicher Temperatur 45 200 g-cal. Der Wert ist als Differenz aus der Bildungswärme der gasförmigen schwefligen Säure und der gasförmigen Schwefelsäure berechnet und im Hinblick auf die starke Verschiedenheit, die zwischen Berthelots und

Thomsens Werten für die Bildungswärme des Schwefeldioxydes besteht, nicht gar sicher. Er bezieht sich auf konstanten Druck.

Die mittlere spez. Wärme bei konstantem Druck ist von Regnault für Schwefeldioxyd kalorimetrisch zu 9,86 zwischen 10° und 200° C ermittelt worden. Die Bestimmung des Verhältnisses der spez. Wärmen bei konstantem Druck und Volumen durch Müller ist damit in befriedigendem Einklang, indem sie 1,256 ergeben hat. Die mittlere spez. Wärme des Sauerstoffs hat Regnault für das gleiche Intervall zu 6,96 ermittelt. Die Kenntnis der spez. Wärme von Schwefeltrioxyd fehlt uns, so daß der Gang der Wärmetönung mit der Temperatur aus den spez. Wärmen nicht berechnet werden kann.

Die Energie der Reaktion beziehen wir wieder auf die Bildung von ein Mol Schwefeltrioxyd. Für die Bildung dieser Menge ist die Wärmetönung bei gewöhnlicher Temperatur und konstantem Druck dann 22 600 cal.

Die Formel der Reaktionsenergie.

Die Formel der Reaktionsenergie lautet:

$$A = Q_0 - \sigma'_p T \ln T - \sigma'' T^2 - R T \ln \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} + \text{konst. } T.$$

Für den Fall des Gleichgewichts wird  $A$  gleich Null und

$$\frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = K_p.$$

Hier ist der Quotient  $p_{SO_3}/p_{SO_2}$  unabhängig vom Druck, da die Mafseinheit aus Zähler und Nenner sich weghebt. Es kann also dafür auch das Verhältnis der Volumprocente oder der Konzentrationen gesetzt werden. Wir lassen deshalb weiterhin bei diesem Quotienten den Malfaktor weg.

Die praktische Ausführung des Prozesses strebt eine möglichst hohe Ausbeute an  $SO_3$  an. Diese wird bei einer gegebenen Temperatur immer um so vollkommener werden können, je größer der Partialdruck des Sauerstoffs im Endgas ist, wie schon aus der Schreibweise

$$\frac{SO_3}{SO_2} = K_p \sqrt{p_{O_2}}$$

hervorgeht. Die Konstante  $K_p$  wird um so größer, je niedriger die Temperatur wird. Bei sehr hoher Temperatur ist die Schwefeltrioxydbildung stets durch die starke Dissoziation in schweflige Säure und Sauerstoff erfahrungsgemäß erheblich eingeschränkt.



Bestimmungen  
der Gleich-  
gewichts-  
konstante.

Zur Bestimmung von  $K_p$  können in erster Linie Daten benutzt werden, die Knietsch<sup>1)</sup> ermittelt hat. Sie sind gewonnen, in dem Gemenge von schwefliger Säure mit Sauerstoff und Stickstoff über Platin geführt wurden. Ihre Angabe ist nur in Form von Kurven erfolgt, und die Berechnung des Sauerstoffpartialdrucks muß indirekt ähnlich wie bei den Versuchen über den Deaconprozess erfolgen.

Sie ist von Brode<sup>2)</sup>, Bodländer und Köppen<sup>3)</sup> und J. d'Ans<sup>4)</sup> ausgeführt worden. Ich folge den Daten des letzteren, die für unsere Zwecke nur darum eine kleine Modifikation erfordern, weil von J. d'Ans nicht die Größe  $\frac{\text{SO}_3}{\text{SO}_2} \cdot \frac{1}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}}$ , sondern  $\frac{\text{SO}_2^2}{\text{SO}_3^2} p_{\text{O}_2}$  als Konstante betrachtet und berechnet ist. Wir nehmen deshalb die Wurzel aus dem reziproken Wert der J. d'Ans'schen Zahlen. Beigefügt sind in derselben Berechnung die Ergebnisse von Dichtebestimmungen, die Bodländer und Köppen ausgeführt haben. Das sehr originelle Verfahren, das diese beiden Forscher anwandten, war ein manometrisches. Es wurden zwei gleiche, mit Einlagen von Platindrahtnetz ausgestattete Quarzgefäße benutzt, von denen das eine mit Luft, das andere mit Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Stickstoff beschickt war. Beide wurden auf Temperaturen in der Nähe von 600° C erhitzt und der Druck in ihnen dem einer Atmosphäre gleich gemacht. Danach wurde die Temperatur in beiden auf 413° C erniedrigt. Dadurch trat in dem ersten Quarzgefäß eine kleinere Druckabnahme als im zweiten ein. Während im ersten die Zusammenziehung der Luft durch die Abkühlung allein bedingt war, trat im zweiten eine Vereinigung des Schwefeldioxydes mit dem Sauerstoff als Quelle der Kontraktion hinzu. Der Unter-

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 34 (1901) 4069. Knietsch hat später einige weitere Bestimmungen mitgeteilt, bei denen Röstgase mit Zusätzen von Luft, Kohlensäure oder Wasserdampf über Platinasbest bei konstantem Druck und konstanter Temperatur geführt und das unverändert bleibende Schwefeldioxyd bestimmt wurde. (Bericht über den fünften internationalen Kongress für angewandte Chemie Bd. I. S. 617. Berlin 1904.)

<sup>2)</sup> Nur mitgeteilt in Lunge, Sodaindustrie. 3. Aufl. I, 917.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie (1903) 787.

<sup>4)</sup> Dissertation Darmstadt »Das wasserfreie Ferrosulfat und seine Zersetzung bei höheren Temperaturen«. Gedruckt Kiel 1905 bei Fiencke.

schied der Druckabnahmen gestattete also auf den Umfang der Trioxydbildung bei der Abkühlung von der Anfangstemperatur auf 413° C zu schliessen. Da aber bei 413° C die Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff praktisch quantitativ erfolgt, so war damit zugleich die Kenntnis des Spaltungsgrades in der Nähe von 600° C und die Lage des Gleichgewichtes bei dieser Temperatur gegeben. Die Benutzung wesentlich höherer Temperaturen verbot sich durch die Beobachtung, daß bei stärkerer Erhitzung Sauerstoff von den Platineinlagen in den Quarzgefäßen absorbiert wurde. Die Bestimmungen passen mit den Daten von Knietsch vortrefflich zusammen.

$t^{\circ}$	$T^{\circ}$	$K_p$		$R \ln K_p$
		Knietsch	Bodländer	
450	723	187,67	—	10,369
500	773	72,30	—	8,477
515	788	—	65,44	8,290
553	826	—	24,07	6,300
600	873	14,90	—	5,350
610	883	—	10,50	4,658
650	923	—	(4,45)	2,955
700	973	4,84	—	3,124
800	1073	1,81	—	1,172
900	1173	0,57	—	— 1,108

Es liegen weiterhin zwei Bestimmungen der Gleichgewichtskonstante  $K_p$  aus den Laboratorien der Farbwerke Höchst vor, welche, in unseren Einheiten ausgedrückt, ergeben

$t^{\circ}$	$T^{\circ}$	$K_p$
465	738	1175
515	788	536

Sie weichen, wie man sieht, sehr stark von denen unserer Tabelle ab. Sie sind nach eigener Angabe der Beobachter (Lunge, Sodaindustrie I, S. 950) nicht aus einwandfreien Versuchen abgeleitet und dürfen deshalb als minder sicher beiseite bleiben. In der zuvor gegebenen Tabelle fällt der kleine Wert, den Bodländer und Köppen für 650° C angeben, etwas aus der Reihe der übrigen. Bodländer und Köppen lassen in dessen bei diesem Werte die Möglichkeit einer experimentellen Störung offen, deren Wirkung ihn zu klein hat ausfallen lassen.

Bodländer und Köppen haben versucht, aus ihren eigenen und aus Knietsch' Beobachtungen die Wärmetönungen der Reaktion abzuleiten. Sie haben dazu die Konstanten um

Wärmetönung  
nach Bodländer  
und Köppen.



gerechnet, so daß sie nicht die Werte  $K_p$ , sondern  $K_c$  darstellen [was im vorliegenden Falle durch eine einfache Multiplikation mit  $\sqrt{0,0821 \cdot T}$  geschehen kann<sup>1)</sup>] und danach mit der Formel van 't Hoff's (siehe S. 64).

$$R \ln K_c - R \ln K'_c = Q_v \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

die Wärmetönung für konstantes Volumen ausgewertet. Aus ihren eigenen Zahlen finden Bodländer und Köppen für 550° C den Wert 25500 cal. Für konstanten Druck würde er danach 25910 cal betragen. Die Knietsch'schen Zahlen ergeben für die Wärmetönung bei konstantem Volumen (nach Bodländer's und Köppen's Rechnung) die ziemlich schwankenden Werte

$t$	550	650	750	850 °C.
$Q_v$	23280	19000	18620	27125 cal.

Bodenstein's  
Untersuchung.

Privater Mitteilung von Herrn Professor Bodenstein in Leipzig verdanke ich die Kenntnis einer weiteren Reihe von Gleichgewichtsbestimmungen, die er soeben ausgeführt hat. Das Verfahren bestand in dem Überleiten eines Gemenges von Schwefeldioxyd, Luft und Stickstoff über Platinasbest, der in zwei Kammern aus Quarz erhitzt wurde. In der Vorkammer fand die Vereinigung fast bis zum Gleichgewicht statt, so daß in der Hauptkammer keine störende Reaktionswärme auftrat. Die mit vieler Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen ergaben:

$t^0$	<b>528</b>	<b>579</b>	<b>627</b>	<b>680</b>	<b>727</b>	<b>789</b>	<b>832</b>	<b>897</b>
$T^0$	801	852	900	953	1000	1062	1105	1170
$K_p$	<b>31,3</b>	<b>13,8</b>	<b>5,54</b>	<b>3,24</b>	<b>1,86</b>	<b>0,956</b>	<b>0,627</b>	<b>0,358</b>
$R \ln K_p$	6,82	5,20	3,72	2,33	1,23	-0,089	-0,924	-2,035

<sup>1)</sup> Man findet das folgendermaßen:

Es ist

$$K_p = \frac{\text{SO}_3}{\text{SO}_2} \frac{1}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}}$$

Weiter ist

$$p_{\text{O}_2} = 0,0821 T c_{\text{O}_2},$$

wo  $p_{\text{O}_2}$  in Atm. und  $c_{\text{O}_2}$  in Molen pro Liter ausgedrückt ist. Schliesslich ist

$$K_c = \frac{\text{SO}_3}{\text{SO}_2} \frac{1}{\sqrt{c_{\text{O}_2}}} = \frac{\text{SO}_3}{\text{SO}_2} \frac{1}{\sqrt{\frac{p_{\text{O}_2}}{0,0821 \cdot T}}} = K_p \cdot \sqrt{0,0821 \cdot T}$$

Die Wärmetönung mit der Formel van 't Hoff's von Intervall zu Intervall berechnet, zeigt viel gleichmäßsigere Werte als die entsprechende Berechnung der Knietsch'schen Daten. Die Zahlen liegen ziemlich dicht und ohne deutlichen Gang um  $Q_v = 21700$  herum. Der Unterschied der spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe scheint danach, bezogen auf konstantes Volumen, gering. Doch sind Bodensteins Daten, obwohl sie jene von Knietsch und Bodländer und Köppen an Schärfe übertreffen dürften, schwerlich genau genug, um hinsichtlich der spez. Wärmen einen sicheren Schlufs zu begründen. Für praktische Zwecke läßt sich auf Grund dieser Bodensteinschen Bestimmungen mit einem genügenden Maß von Annäherung der Ausdruck

$$R \ln K_p = \frac{21700}{T} - 20,4 \dots \dots \dots 8)$$

empirisch ableiten, den wir weiterhin benutzen wollen.

Das technische Interesse haftet naturgemäß hier wie beim Deacon-Prozess an der »Ausbeute«, bezogen auf die angewandte Menge Schwefeldioxyd. Bezeichnen wir mit  $x$  diese Ausbeute, so ist Die Ausbeute.

$$x = \frac{SO_3}{SO_2 + SO_3},$$

wo  $SO_3$  und  $SO_2$  die Volumbruchteile dieser Gase vom Endgas darstellen. Das in unseren Formeln auftretende Verhältnis  $SO_3/SO_2$  ist dann bestimmt durch die Beziehungen:

$$\begin{aligned} xSO_2 + xSO_3 &= SO_3 \\ (1-x)SO_3 &= xSO_2 \\ \frac{SO_3}{SO_2} &= \frac{x}{1-x}. \end{aligned}$$

Wir können danach schreiben:

$$\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1}{\sqrt{p_{O_2}}} = K_p$$

und mit Hilfe der Kenntnis von  $K_p$  die uns im ganzen interessierende Temperaturbereich durch die Gleichung (8) genügend genau vermittelt wird, die erreichbare Ausbeute berechnen. Dazu eignet sich am besten die Umformung

$$x = \frac{K_p \sqrt{p_{O_2}}}{1 + K_p \sqrt{p_{O_2}}}$$



In Prozenten wird die theoretisch erreichbare Ausbeute durch  $100x$  dargestellt. Man erkennt aus der Formel, daß die Ausbeute in entscheidender Weise von der GröÙe  $K_p$  abhängt, die ihrerseits allein durch die Temperatur bestimmt wird. Nach der Gleichung (8), deren Benutzung bis  $430^{\circ}\text{C}$  hinab unbedenklich erscheint, geht  $K_p$  von 198 bei  $430^{\circ}$  auf 0,36 bei  $900^{\circ}$ . Der Temperatureinfluß ist also der allererheblichste. Hingegen ändert die Verdünnung der Gase die erreichbare Ausbeute im allgemeinen ziemlich wenig, weil der Partialdruck des Sauerstoffs im Endgas, der allein in Frage kommt, nicht als solcher, sondern nur mit seiner Wurzel einen Einfluß übt.<sup>1)</sup>

Für praktische Schlüsse wird man wünschen, eine Formel zu benutzen, in der statt des Partialdruckes  $p_{\text{O}_2}$  des Sauerstoffs im Endgase der Sauerstoffgehalt und Schwefligsäuregehalt des Anfangsgases auftreten. Ein solcher Ausdruck ist leicht zu bilden.

Es sei

$$a = \% \text{SO}_2 \text{ im Anfangsgas}$$

$$b = \% \text{O}_2 \quad \gg \quad \gg$$

$$c = \% \text{N}_2 \quad \gg \quad \gg$$

---


$$a + b + c = 100$$

Ferner sei  $x$ , wie zuvor, die Ausbeute, d. h. das Verhältnis des entstandenen Schwefeltrioxyds zu demjenigen, welches hätte entstehen können, dann ist klar, daß von  $b$  Raumteilen Sauerstoff  $0,5ax$  verbraucht werden und das Volumen auf  $100 - 0,5ax$  abnimmt. Ist der Gesamtdruck dauernd gleich 1 Atm., so ist danach der Partialdruck des Sauerstoffs im Endgas

$$p_{\text{O}_2} = \frac{b - 0,5 \cdot a \cdot x}{100 - 0,5 a \cdot x}$$

und wir erhalten

$$x = \frac{K_p}{K_p + \frac{1}{\sqrt{\frac{b - 0,5 a x}{100 - 0,5 a x}}}}$$

---

<sup>1)</sup> Knietsch (Bericht über den V. Intern. Kongress, l. c.) hat den Einfluß der Verdünnung der Theorie gemäß gefunden, wenn er Stickstoff oder Kohlensäure als Verdünnungsmittel verwandte. Zusatz von reichlichen Mengen Wasserdampf zum Gase lähmte hingegen die Reaktion.

Der Ausdruck ist nicht ganz bequem in der Behandlung, da er eine Gleichung dritten Grades für  $x$  darstellt. Es ist aber leicht, eine Reihe von Schlüssen aus ihm zu ziehen, wenn man erwägt, daß die Ausbeute günstigsten Falles 1, d. h. der Umsatz bestenfalls quantitativ werden kann. Auf der andern Seite kann der Prozentgehalt des Sauerstoffs  $b$  im Anfangsgase höchstens bis 100 steigen. Der größtmögliche Wert der Wurzel ist also 1. Alle praktisch erreichbaren Werte liegen unter eins. Je kleiner

der Wert  $\sqrt{\frac{b - 0,5 ax}{100 - 0,5 \cdot ax}}$ , um so größer wird der Nenner des

Verhältnisses, welches die Ausbeute darstellt. Je größer der Wert der Wurzel wird, um so mehr nähert sich der Nenner dem günstigsten Wert  $K_p + 1$ . Je größer  $K_p$  ist, um so weniger ist daran gelegen, ob die Wurzel nicht nahezu eins, sondern etwa nur  $\frac{1}{2}$  oder  $\frac{1}{4}$  ausmacht. Auf alle Fälle wird die Wurzel dem günstigsten Werte 1 um so näher kommen, je größer  $b$ , d. h. der Prozentgehalt des Sauerstoffs im Anfangsgase ist. Haben wir nur eine Spur schwefliger Säure neben reinem Sauerstoff als Ausgangsmischung, so ist der Wert der Wurzel von 1 nicht merklich verschieden und  $x$  einfach gleich  $\frac{K_p}{K_p + 1}$ . Liegt

die Temperatur zwischen  $450^\circ$  und  $500^\circ$  C, wo die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  rund 100 erreicht, so ist die Ausbeute an Schwefelsäure, die diese Spur liefert,  $\frac{100}{101}$ , also so gut wie theoretisch. Liegt die Temperatur nur  $200^\circ$  höher, wo die Konstante etwa 3 beträgt, so sinkt die Ausbeute selbst in diesem idealen Grenzfall auf  $x = \frac{3}{4}$ , also auf 75%. Denken wir die Spur schwefliger Säure nicht reinem Sauerstoff, sondern gewöhnlicher Luft beigemischt, so ist

$$\sqrt{\frac{b - 0,5 ax}{100 - 0,5 ax}} = \sqrt{\frac{b}{100}} = \sqrt{0,209} = 0,457$$

und die Ausbeute wird jetzt

$$x = \frac{K_p}{K_p + 2,2}$$

Zwischen  $450^\circ$  und  $500^\circ$  wird die Ausbeute jetzt noch immer  $\frac{100}{102,2}$ , also fast den theoretischen Betrag erreichen. Aber zweihundert Grad höher wird die winzige Spur schwefliger Säure nur mehr zu  $\frac{30}{52}$ , d. h. zu 58% in Schwefeltrioxyd übergehen. Wie man sieht, macht der große Unterschied im Stickstoff bei der niedrigeren Temperatur recht wenig, bei der höheren recht Merkliches aus.



Ausbeute-  
maximum im  
praktischen  
Falle.

Um schliesslich eine Nutzenanwendung auf ein technisches Röstgas zu machen, berechnen wir folgende kleine Tabelle:

Röstgas			Tempe- ratur ° C	$K_p$ nach Formel	Maxim. Ausbeute in %
a	b	c			
% SO <sub>2</sub>	% O <sub>2</sub>	% N <sub>2</sub>			
7,0	10,4	82,6	434	181	99
7,0	10,4	82,6	550	20,4	85
7,0	10,4	82,6	645	5,14	60

Die praktischen Versuchsausbeuten können übrigens leicht gelegentlich über die Werte hinausgehen, welche man für höhere Temperatur berechnet, wenn die Gase im Abkühlungsgebiet noch Gelegenheit haben, Teile des Katalysators zu treffen und sich an demselben weiter zu vereinigen.

Clemens  
Winklers  
Anteil am  
Schwefel-  
trioxydprozefs.

Der Einfluss, den die Zusammensetzung der Gasmischung übt, ist oft erörtert worden, weil Clemens Winkler, der um den Prozess grosse Verdienste hat, anfänglich den Irrtum beging, für die günstigste Mischung ein Gemenge zu halten, das 2 Volumteile SO<sub>2</sub> auf 1 Volumenteil O<sub>2</sub> enthielt. Clemens Winkler berichtet über die ersten Stadien seines Verfahrens in Lunges Sodaindustrie. Aus dieser Beschreibung geht hervor, dass die mangelhaften ersten Erfolge an dem unrichtigen Mengenverhältnis nicht gelegen waren. Wir erfahren aus dieser Beschreibung, dass man vom Jahre 1879 ab auf der Muldener Hütte Röstgase von 7,0 bis 7,5% SO<sub>2</sub> nach Clemens Winklers Vorschlag über Platinasbest führte und dabei 45% Ausbeute an SO<sub>3</sub> erreichte, indem man den Schwefeldioxydgehalt auf 4% herabbrachte. »... 1889 machte man die Wahrnehmung, dass die Anhydridbildung schon bei einmaligem Durchgang des Gases durch die Kontaksubstanz auf 85—90% stieg, wenn man mit Gasen arbeitete, deren Sauerstoffgehalt jenen an schwefliger Säure wesentlich überstieg und so arbeitete man von da ab mit Gasen von nur 6% SO<sub>2</sub>...« Wenn man 7,5% SO<sub>2</sub> neben 3,75% O<sub>2</sub> in den Gasen annimmt, so hätte man immerhin 85% Ausbeute erreicht, wenn es gelungen wäre, die Kontakttemperatur auf 470° C hinabzubringen.<sup>1)</sup> Wir brauchen nur die Werte 7,5 für *a*, 3,75 für *b* und 0,45 für *x* in unsere Formel einzusetzen, um uns zu überzeugen, dass der Wert der Konstante  $K_p$  rund 5,7 ist und mithin die Temperatur bei der Arbeit auf der Muldener Hütte

<sup>1)</sup> Mangel an Kontaksubstanz oder zu grosse Gasgeschwindigkeit zu vermuten, besteht kein Grund.

nahe an  $640^{\circ}$  betragen haben mufs. Umgekehrt ergibt sich die Konstante  $K_p$  zu 82,4 und damit die Temperatur von rund  $470^{\circ}$  C (bzw. etwas tiefer), wenn bei denselben Annahmen über die Gaszusammensetzung 85% Ausbeute erreicht werden. Aber es ist überaus unwahrscheinlich, dafs die Röstgase so arm an Sauerstoff gewesen sein sollten, und wenn später eine Vermehrung des Luftgehaltes, die den Schwefligsäuregehalt auf 6% verminderte, die Ausbeute verdoppelte, so hat jedenfalls die Massenwirkung des Sauerstoffs einen sehr unwesentlichen Einfluss an diesem Erfolg gehabt. Der wahre Grund ist vielmehr in dem Umstande zu suchen, dafs die Verdünnung der Gasmasse die Temperatur der Kontaktstelle niedriger werden liefs und damit der Gleichgewichtskonstante  $K_p$  einen günstigeren Wert erteilte. Eine Stütze gewinnt diese Auffassung durch eine andere Angabe Clemens Winklers. Wenn die Gase, die mit 7,0 bis 7,5%  $\text{SO}_2$  in den Kontaktraum traten, um ihn mit 4%  $\text{SO}_2$  zu verlassen, danach von der Schwefelsäure befreit und erneut katalysiert wurden, so vereinigten sie sich nun soweit, dafs nur 0,2%  $\text{SO}_2$  übrig blieben. Bei dieser zweiten Operation war also die Ausbeute  $\frac{3,8}{4,0}$  d. i. 0,95 (95%). Welche verständige Erklärung kann man dafür geben, die auf Massenwirkungen beruht, und wie natürlich versteht sich das Ergebnis auf der anderen Seite, wenn man sich vorstellt, dafs bei der zweiten Operation die nunmehr viel ärmeren Gase den Kontaktkörper minder stark durch die freiwerdende Reaktionswärme erhitzen!

Es ist dies Beispiel vielleicht von Nutzen für die Einsicht, dafs bei Gasreaktionen die thermischen Gröfsen an Einfluss die Massenwirkungen sehr oft weit übertreffen. Während aber die Massenwirkungen ihrer Einfachheit wegen die Beachtung und das Interesse besonders auf sich ziehen, bleiben die thermischen Einflüsse oft ungeklärt, da ihre thermodynamische Grundlage bisher weniger allgemein bekannt ist.

Es ist der grofse Vorteil des Platins als Kontaktstoff bei der Schwefeltrioxydbereitung, dafs es die Reaktion schon unter  $500^{\circ}$  stark genug beschleunigt, um die Erreichung des dort äufserst günstig gelegenen Gleichgewichts bei erheblichen Gasgeschwindigkeiten zu erlauben. Alle anderen Katalysatoren wirken schlechter. Nichts ist leichter, als Katalysatoren für die  $\text{SO}_3$ -Bildung zu finden. Denn, wie allgemein bei den Gasgleichgewichten zu konstatieren ist, wirken bei genügend hoher Temperatur

Andere Katalysatoren.



schon indifferente raue Flächen auf den Vorgang beschleunigend. Knietsch hat diesen Einfluss bei der Schwefeltrioxydbildung sehr hübsch dadurch illustriert, dass er den Platinasbest durch Porzellanscherben ersetzte. Die Bildungsgeschwindigkeit des Schwefeltrioxydes ist dann bei relativ niedrigen Temperaturen sehr viel geringer. Das Gleichgewicht wird bei weitem nicht erreicht. Aber je höher die Temperatur wird, um so mehr nähert sich die Wirkung der Scherben der des Platins, der sie bei  $850^{\circ}\text{C}$  nicht mehr viel nachgibt. Aber in diesem Temperaturgebiet ist die Lage des Gleichgewichts so ungünstig ( $K_p < 1$ ), dass diese katalysierende Wirkung technisch ohne Belang ist. Nach einem bekannten physikalisch-chemischen Grundsatz, der von Ostwald zuerst ausgesprochen wurde, beschleunigt jeder Katalysator Reaktion und Gegenreaktion im gleichen Maße, sofern er selbst chemisch unverändert bleibt. Die Beschleunigung des Zerfalls von Schwefeltrioxyd durch die Berührung mit Porzellanscherben hat Knietsch in der Tat ganz der Beschleunigung der Schwefelsäurebildung durch dasselbe Hilfsmittel analog gefunden. Beim Durchleiten von  $\text{SO}_3$  durch ein glattes Porzellanrohr war hingegen bei  $900^{\circ}\text{C}$  unter gleichartigen Bedingungen der Zerfall — mangels der beschleunigenden Wirkung rauher Flächen — noch recht gering, so dass zu schliesen ist, dass in glatten Röhren bei  $900^{\circ}\text{C}$  auch noch sehr wenig Trioxyd, verglichen mit der theoretisch möglichen Menge, entsteht.

So leicht es aber ist, Katalysatoren überhaupt zu finden, so schwierig ist es, gut wirkende zu finden.

Eisenoxyd als  
Kontaktstoff.

Unter den Katalysatoren, welche das Platin ersetzen sollen, hat das Eisenoxyd — genauer die Pyritabbrände, die in der Schwefelsäurefabrikation abfallen — die größte Bedeutung. Nach den Kurven von Knietsch ist seine Kontaktwirkung freilich gegenüber der des Platins gering. Versuche von Lunge und Pollitt<sup>1)</sup> bestätigen Knietschs Ergebnis. Die hier eingreifenden Beziehungen der Gleichgewichtslage zur Zersetzungsspannung von Ferro- und Ferrisulfat hat J. d'Ans (l. c.) auf Veranlassung von Keppeler studiert. Lunge gibt in seinem Handbuch für die in der Praxis erreichten Ausbeuten mit Abbränden als Kontaktmasse den relativ sehr hohen Wert 60—66%. Andere Angaben lassen die Ausbeuten geringer erscheinen. Ob beim Eisenkontaktprozess Gleichgewichte erreicht werden oder nicht, wird noch der Prüfung bedürfen.

<sup>1)</sup> Z. f. angew. Chemie 15 (1902) 1105.

Es bleibt uns übrig, der Ammoniakbildung aus den Elementen Fall V: Ammoniakbildung. zu gedenken. Der Gegenstand ist nur von Haber und van Oordt näher untersucht worden (s. S. 242), die bei einer Temperatur, nämlich bei 1020° C die Gröfse

$$\frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot C_{\text{H}_2}^{3/2}} = K_p = 0,373 \cdot 10^{-3}$$

bestimmten, indem sie Eisen oder Nickel als Katalysator verwandten.

Es besteht bei dieser Reaktion die besondere Schwierigkeit, dafs man mit dem besten bisher bekannten Katalysator, dem Eisen, eine leidlich rasche Gleichgewichtseinstellung erst gegen 1000° erreicht, wo das Ammoniak so gut wie vollständig gespalten ist. Denn der Konstante  $0,373 \cdot 10^{-3}$  entspricht bei atmosphärischem Drucke bei einem Gase, das 75% Wasserstoff und 25% Stickstoff enthält, ein Ammoniakgehalt von nur 0,12%.

Wenn bei der Bildung des Schwefeltrioxydes alles darauf ankommt, eine tiefe Temperatur zu halten, bei der die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  einen erheblichen Wert hat, so ist hier die Aufgabe, einen Katalysator zu finden, welcher die Gleichgewichtseinstellung bei niedriger Temperatur schon erlaubt. Der beste der bekannten Katalysatoren für die Ammoniakbildung, das Eisen, steht in seiner Wirkung hinter dem schlechtesten Katalysator für die Schwefeltrioxydbildung, den Porzellanscherben noch zurück. Welche Erfolge ein guter Katalysator verspricht, läfst sich wenigstens im ungefähren voraussehen. Stellen wir nämlich unsere Formel der Reaktionsenergie

$$A = Q_0 - \sigma'_p T \ln T - \sigma'' T^2 - RT \ln \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{3/2}} + \text{konst. } T$$

auf und überlegen wir, dafs sich die Bildung eines Moles Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur und bei konstantem Druck mit dem Freiwerden von 12000 cal. verknüpft, erwägen wir ferner, dafs nach Wüllner die wahre spez. Wärme des Ammoniaks pro Mol bei konstantem Druck und 0° C den Wert 8,54, bei 100° 9,07 und bei 200° 9,59 besitzt, während die mittlere spez. Wärme der permanenten Gase zwischen 0 und  $T$  bei konstantem Druck jedenfalls genügend genau gleich  $6,64 + 0,0006 T$  gesetzt werden kann, so können wir einen Näherungswert für  $\sigma'_p$  und  $\sigma''$  und damit für  $Q_0$  finden. Zu dem Ende betrachten wir die mittlere spez. Wärme zwischen 0 und 946 abs. gleich



der wahren bei  $473^{\circ}$  abs., d. i. bei  $200^{\circ}$  C, ebenso die mittlere zwischen 0 und  $746^{\circ}$  abs. gleich der wahren bei  $373^{\circ}$  abs., d. i.  $100^{\circ}$  C und erhalten

$$c_p(\text{NH}_3)_{(0-946)} = 9,59$$

$$c_p(\text{NH}_3)_{(0-746)} = 9,07.$$

Der Zuwachs beträgt 0,52 für  $200^{\circ}$ , also 0,0026 pro Grad. Nehmen wir mangels genauerer Daten an, dafs dieser Zuwachs im ganzen Intervall der Temperatur von Zimmertemperatur bis  $1000^{\circ}$  C gleich ist, so ergibt sich für die mittlere spez. Wärme des Ammoniaks

$$c_p(\text{NH}_3)_{(0 \text{ bis } T)} = 7,1 + 0,0026 T$$

$$2 c_p(\text{perm. Gase}) = 13,28 + 0,0012 T$$

$$\sigma_p' + \sigma'' T = 6,18 - 0,0014 T.$$

Daraus folgt sofort  $Q_0 = 10329$  cal.

Führen wir dies in unsere Formel ein, indem wir diese zugleich zwecks Bestimmung des Gleichgewichtes ( $A = 0$ ) in einfacher Art umformen, so folgt<sup>1)</sup>

$$R \ln K_p = \frac{10329}{T} - 14,21 \log^{10} T + 0,0014 T + 19,18.$$

Die Konstante 19,18 ergibt sich aus der bei  $1020^{\circ}$  C ausgeführten Bestimmung.

<sup>1)</sup> Baur, Zeitschr. anorg. Chemie 29 (1902) 305 und Ber. d. d. Chem. Ges. 34 (1901) 2395, hat elektrochemische Beobachtungen über Elektrolyse des Ammoniaks angestellt. Er schließt aus seinen Beobachtungen, dafs sich Ammoniak bei  $25^{\circ}$  C mit einer Reaktionsenergie bildet, die 0,627 Volt entspricht. In kalorischem Mafs liefert dies für die freie Energie 37470 cal pro Mol. Dies mit unseren Erfahrungen und Rechnungen zu vereinigen, ist nicht möglich, da nach Baur's Beobachtung das Ammoniak dabei den Partialdruck von 0,39 Atm. besitzen soll, während Stickstoff und Wasserstoff atmosphärischen Druck oder genauer den Druck je einer Atmosphäre minus dem Ammoniakpartialdruck haben. Ich bin der Meinung, dafs aus den Baur'schen Beobachtungen nicht hervorgeht, dafs dabei Ammoniak in umkehrbarer Art entstand oder zerlegt wurde und halte sie deshalb nicht für geeignet, über die Reaktionsenergie der Ammoniakbildung Auskunft zu geben. Angaben Berthelots über das Ammoniakgleichgewicht (Mécanique chimique II [1879] 375) sind gänzlich undeutlich und unverwendbar.

Berechnen wir mit Hilfe dieses Ausdruckes die Zusammensetzung solcher Gemenge aus Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak, die bei einer Atm. Druck im Gleichgewichte sind, indem wir, um irgend eine Annahme zu machen, das stöchiometrische Verhältnis für Stickstoff und Wasserstoff ( $N_2 : H_2 = 1 : 3$ ) zugrunde legen, so finden wir:

Temperatur in ° C	Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung		
	Vol.-% $H_2$	Vol.-% $N_2$	Vol.-% $NH_3$
27	1,12	0,37	98,51
327	68,46	22,82	8,72
627	74,84	24,95	0,21
927	75	25	0,024
1020	75	25	0,012

Mögliche Ausbeute an Ammoniak beim theoretischen Gemisch.

Man erkennt aus dieser Tabelle leicht, daß man das Ammoniak, wie das Schwefeltrioxyd bei niedriger Temperatur mit guter Ausbeute erhalten könnte, wenn man nur einen Katalysator besäße, der auf das Stickstoffgemenge so gut wirkte, wie Platin auf Schwefeldioxyd und Sauerstoff.

Die erreichbare Ausbeute an Ammoniak bzw. auf Stickstoff ist hier mit Hilfe der Partialdrucke im Endgas dargestellt durch

Einfluß von Stickstoffüberschuß auf die Ausbeute.

$$x = \frac{p_{NH_3}}{0,5 p_{N_2} + p_{NH_3}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{x}{1-x} = \frac{p_{NH_3}}{0,5 p_{N_2}}$$

Ebenso ist die Ausbeute an Ammoniak bzw. auf Wasserstoff

$$y = \frac{p_{NH_3}}{1,5 p_{H_2} + p_{NH_3}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{y}{1-y} = \frac{p_{NH_3}}{1,5 p_{H_2}}$$

Die Gleichgewichtsbeziehung läßt sich schreiben

$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2}} = \frac{p_{NH_3}}{0,5 p_{N_2}} \cdot \frac{0,5 p_{N_2}^{1/2}}{p_{H_2}^{3/2}} \quad \text{oder} \quad \frac{p_{NH_3}}{1,5 p_{H_2}} \cdot \frac{1,5}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{1/2}}$$

Führen wir darin die Ausdrücke für die Ausbeute ein, so erhalten wir

$$K_p = \frac{x}{1-x} \cdot \sqrt{\frac{0,707 p_{N_2}}{p_{H_2}^3}} = \frac{1,5 y}{1-y} \cdot \frac{1}{\sqrt{p_{N_2} \cdot p_{H_2}}}$$

Die Ausdrücke sind ein wenig kompliziert, lassen aber folgendes alsbald erkennen: Ist uns daran gelegen, Stickstoff recht weitgehend in Ammoniak zu verwandeln, so müssen wir einen schwach stickstoffhaltigen Wasserstoff anwenden. Haber und van Oordt haben dies ausgeführt, indem sie sich eines Gemenges von Man-



gannitür und Mangan als Katalysator bedienten. Die abziehenden Gase besaßen 0,996 Atm. Partialdruck des Wasserstoffs und 0,004 Atm. Partialdruck des Stickstoffs, stellten also mehr als 99,5 prozentigen Wasserstoff dar. Die Temperatur betrug 554° C (827° abs.). Unsere Formel liefert für diese Temperatur die

Konstante  $K_p$  gleich 0,01287. Die Wurzel  $\sqrt{\frac{0,707 \cdot p_{N_2}}{p_{H_2}^3}}$  nimmt mit Einsetzung der angegebenen Beträge für  $p_{H_2}^3$  und  $p_{N_2}$  den Wert 0,0535 an. Somit folgt für die erreichbare Ausbeute

$$\frac{0,01287}{0,0535} = \frac{x}{1-x}, \quad x = 0,194.$$

Es hätte also 19,4% oder rund  $\frac{1}{5}$  vom Stickstoff in Gestalt von Ammoniak im Endgase zugegen sein können, d. h. da der Stickstoff 0,4 Volumprocente ausmachte, 0,08%  $NH_3$ . Tatsächlich waren 0,037% vorhanden. Das Gleichgewicht war also nicht erreicht, aber es war immerhin eine »Ammoniakausbeute« von rund 9% bzw. auf den Stickstoff erreicht worden. Die Ausnutzung des Wasserstoffs war dabei natürlich die denkbar schlechteste. Aber man könnte, wenn man je in solcher Art Ammoniak machen wollte, so verfahren, wie man auf der Muldener Hütte bei der Schwefeltrioxydbereitung verfuhr, indem man das Ammoniak durch Absorption entfernte und nun von neuem katalysierte, nachdem man ein wenig Stickstoff zugesetzt hätte. So würde man den Wasserstoff nicht verlieren. Der umgekehrte Versuch direkt eine möglichst hohe Ammoniakausbeute bezogen auf den Wasserstoff, zu erhalten, hat immer schlechtere Chancen. Versuchen wir dies etwa dadurch zu erreichen, daß wir einen nur schwach wasserstoffhaltigen Stickstoff verwenden, so versagt die Ammoniakbildung, wie eine einfache Überlegung lehrt und der Versuch (Haber und van Oordt l. c.) bestätigt hat. Beachten wir nämlich, daß bei kleinen Ammoniakgehalten die Summe der Partialdrucke  $p_{N_2}$  und  $p_{H_2}$  so gut wie ganz dem Gesamtdruck (von 1 Atm.) gleichkommt, so können wir näherungsweise setzen

$$p_{NH_3}^2 = K_p^2 \cdot p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3 = K_p^2 p_{H_2}^3 (1 - p_{H_2}) = K_p^2 (p_{H_2}^3 - p_{H_2}^4)$$

oder

$$p_{NH_3} = K_p \sqrt{p_{H_2}^3 - p_{H_2}^4}.$$

Besitzt nun der Partialdruck des Wasserstoffs einmal den Wert von 0,99 und das andere Mal den Wert von 0,01 Atm., d. h.

Einfluss von  
Wasserstoff-  
überschufs auf  
die Ausbeute.

benutzen wir einmal fast reinen Wasserstoff und das andere Mal fast reinen Stickstoff, so erhalten wir Ammoniakmengen I und II, die sich verhalten

$$\frac{p_{\text{NH}_3 \text{ I}}}{p_{\text{NH}_3 \text{ II}}} = \sqrt{\frac{0,99^3 - 0,99^4}{0,01^3 - 0,01^4}} = \infty 100.$$

Bei der Verwendung nahezu reinen Stickstoffs sinkt also der Gehalt des Endgases an Ammoniak auf einen Betrag, der zirka 100 mal kleiner ist, als wenn wir fast reinen Wasserstoff verwenden und der darum der Beobachtung entgeht.

Wollen wir andererseits die Bedingungen so wählen, daß die Ammoniakausbeute  $y$  aus dem Wasserstoff ein Maximum wird, so müssen wir uns der leicht erhältlichen Umformung

$$y = \frac{0,67 K_p \sqrt{p_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}}}{1 + 0,67 \sqrt{p_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}}}$$

bedienen, wo die Partialdrucke sich, wie üblich, auf das abziehende Gas beziehen. Man erkennt, daß dieser Ausdruck einen Maximalwert für  $y$  erreicht, wenn das Produkt  $p_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}$  ein Maximum wird. Dies aber ist der Fall, wenn das abziehende Gas ebensoviel Stickstoff wie Wasserstoff enthält.

Indem wir schliesslich noch einmal zu unserer Gleichung für die Reaktionsenergie der Ammoniakbildung zurückkehren, bemerken wir, daß das Schlußglied mit dem Werte 19,18  $T$  überraschend groß ist. Es spricht das dafür, daß unsere Annahme über die spez. Wärmen unvollkommen ist und wir können vermuten, daß eine genauere Kenntnis der spez. Wärme des Ammoniaks den Ausdruck so ändern wird, daß die Konstante kleiner ausfällt. Die Zahlen über die Lage des Gleichgewichts werden sich dann etwas ändern, doch wird diese Änderung kaum eine wesentliche Wandlung des Bildes ergeben, das wir uns danach von der Ammoniakbildung machen können.

Bemerkung  
über die thermo-  
dynamisch un-  
bestimmte  
Konstante.

Die Ammoniakdarstellung aus den Elementen erinnert durch die eigentümliche Reaktionsträgheit, die der Stickstoff dabei zeigt, an die Verhältnisse, die wir bei der Stickoxydbildung besprochen haben. Dort fanden wir den Zerfall des Stickoxydes in die Elemente bei hoher Weißglut noch langsam im Verlaufe. Diese eigentümliche Stickstoffträgheit wird einer technischen Ammoniakdarstellung aus den Elementen besonders darum immer wirtschaftliche Schwierigkeiten bereiten, weil die Natur uns ungeheure Massen organisch

Reaktionsträg-  
heit des Stick-  
stoffs und tech-  
nische Mög-  
lichkeiten der  
Ammoniak-  
gewinnung.



gebundenen und leicht in Ammoniak überführbaren Stickstoffs in der Kohle zu Gebote stellt. Die Verwandlung des elementaren Stickstoffs in Ammoniak und in Salpetersäure bewirkt die Natur auf ihren langsamen Wegen mit gleicher Leichtigkeit und in gleich ungemeinem Umfang. Während sie uns aber die Nitrate nur an einer Stelle der Erde in abbauwürdiger Masse aufgehäuft hat und die Erschöpfung dieses Lagers bevorsteht, hat sie für unseren Bedarf an in Ammoniak leicht verwandelbaren gebundenen Stickstoff weit reicher und vielfältiger gesorgt.

---