DAS GLEICHGEWICHT DES DEACONPROZESSES.

Von Dr. Vogel von Falckenstein.

(Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.)

Der Deaconprozess:

der technisch und theoretisch durch seine Beziehungen zu anderen wichtigen Gleichgewichten von Bedeutung ist, ist quantitativ nur von Lunge und Marmier¹⁾ untersucht worden. Da diese Autoren das Gleichgewicht nur von einer Seite und nur in einem ganz engen Temperaturintervall (430 und 480°) untersucht haben (bei höheren Temperaturen ergaben sich Unregelmässigkeiten durch Schmelzen des Katalysators), erschien eine eingehendere Erforschung von Interesse. Ueber deren Resultate soll in folgendem auszugsweise²⁾ berichtet werden.

Es wurde zunächst versucht, durch das Studium der Reaktionsgeschwindigkeit beider entgegengesetzter Reaktionen das Gleichgewicht zu bestimmen. Katalytische Einflüsse traten hindernd entgegen, so dass die Methode verlassen werden musste. Daher erschien es angezeigt, die Gleichgewichte selbst direkt zu bestimmen, ähnlich wie Lunge und Marmier gearbeitet hatten. Die geeignet gemischten Gase traten durch ein sehr langes, gleichförmig geheiztes und mit Katalysator gefülltes Gefäss hindurch aus einer engen Röhre in den zur Analyse dienenden Apparat. Als Katalysator diente bei Temperaturen um 450° mit CuCl_2 getränkter Asbest. Bei Temperaturen über 500° musste infolge Zusammenschmelzens des CuCl_2 an dessen Stelle PtCl_4 angewandt werden. Statt einer Austrittskapillare wurde ein enges Ausströmungsrohr angewendet, da selbst unter den günstigsten Verhältnissen bei 450° für CuCl_2 und 650° für PtCl_4 geringe Verschleppung von Katalysator in das Ausströmungsrohr nicht absolut zu vermeiden waren.

Das Gleichgewicht von der Cl_2 -Seite der oben angeführten Gleichung wurde erreicht durch Sättigung von elektrolytisch entwickeltem Cl_2 mit H_2O -Dampf beim Durchperlen durch H_2O von bekannter Temperatur. Der austretende O_2 wurde volumetrisch durch Auffangen über NaOH -Lauge, die HCl und das Cl_2 durch Titration bestimmt.

Beim umgekehrten Vorgang wurde elektrolytisch entwickelter O_2 durch ein grosses Gefäss, das mit HCl -Lösung gefüllt war, geleitet und getrocknet. Die Regulierung der Konzentration des Gasgemisches an HCl erfolgte durch Veränderung der Temperatur des HCl -Gefässes, berechnet wurde sie jedoch aus der Titration

des ausströmenden Gases $\text{HCl} + \text{Cl}_2$. Die Analyse erfolgte wie oben.

Die Temperaturmessung geschah durch ein geschütztes, wiederholt mit dem Goldschmelzpunkt geeichtes Pt , PtRh -Thermoelement.

Aus den so gewonnenen Zahlen wurde die Gleichgewichtskonstante K berechnet:

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

Um einen Vergleich mit der Genauigkeit der Wärmetönung zu haben, ist der $\log K$ in die Tabellen einzusetzen, wie aus der später gegebenen Formel hervorgeht.

Die Zahlenwerte für den $\log K$ finden sich als Mittel zahlreicher Versuche von beiden Seiten in der Schlusstabelle. $\log K$ ergab sich als unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit und der Zusammensetzung der Gase. Einzelne nicht bedeutende Schwankungen kommen bei ganz gleichartigen Versuchen vor. Sie rühren wohl von komplizierenden Nebenreaktionen des Katalysators her. Dies tritt besonders deutlich beim CuCl_2 hervor. Hier konnte nach den Versuchen im Reaktionsraume die Gegenwart von bedeutenden Mengen Cu_2Cl_2 nachgewiesen werden. Berücksichtigt man nur die Mittelwerte, so ist offenbar, dass praktisch von beiden Seiten der Reaktion her überall dieselbe Konstante erreicht ist.

Tabelle 1.

Reaktion von der Cl_2 -Seite				Reaktion von der HCl -Seite		
t in Grad	Maximum $\log K$	Mittel $\log K$	Minimum $\log K$	Maximum $\log K$	Mittel $\log K$	Minimum $\log K$
450	1,77	1,50 (36)	1,16	1,69	1,49 (22)	1,35
650	— 0,319	— 0,407 (30)	— 0,620	— 0,347	— 0,390 (18)	— 0,538
600		— 0,046 (1)		+ 0,064	— 0,050 (4)	— 0,252

In der Tabelle sind die Mittelwerte für $\log K$ nebst den Maximal- und Minimalwerten verzeichnet. Unter den Mittelwerten steht in Klammern die Zahl der Versuche, aus denen das Mittel genommen wurde. Die Versuche bei 600° dienten nur zur Orientierung.

Thermodynamische Berechnung der Versuche.

Der Deaconprozess lässt sich als eine Kombination des Wasserdampf- und Salzsäuregleichgewichtes auffassen¹⁾:

1) Bodländer, Z. f. Elektroch. 8, 841.

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, 105.

2) Die ausführliche Arbeit erscheint demnächst in der Zeitschr. f. physik. Chemie.

Da über beide Gleichgewichte Daten vorliegen, erscheint es von Interesse, die gefundenen Konstanten des Deaconprozesses mit denen zu vergleichen, die sich berechnen lassen. Eine derartige Berechnung hat Bodländer bereits durchgeführt. Auch Haber¹⁾ hat dasselbe behandelt. Das von ihm angenommene Wasserdampfgleichgewicht beruht auf sehr unsicheren Grundlagen. Es ist seitdem durch die Arbeit von Nernst und von Wartenberg²⁾ näher erforscht worden. Dass von Haber eine annähernde Uebereinstimmung mit den Versuchsergebnissen erzielt wird, hat seinen Grund in der anderen Bewertung des Korrektionsgliedes der aus den Dolezalekschen Versuchen über die EMK der Chlorknallgaskette abgeleiteten Formel, die auch wir anwenden. Im anderen Falle würden die Abweichungen noch ganz erheblich grösser sein.

Nernst hat in seiner Arbeit³⁾ die Dolezalekschen Versuche behandelt. Er berechnet:

$$1) \log \frac{[Cl_2]^2 \cdot [H_2]^2}{[HCl]^4} = - \frac{88000}{4,571 \cdot T} - 1,6.$$

Die Berechnung der Versuche nach dieser Formel stimmt sehr gut mit der Beobachtung überein.

Für das Wasserdampfgleichgewicht halte ich mich gleichfalls an die Nernstsche Arbeit⁴⁾.

1) Thermodynamik technischer Gasreaktionen, S. 163.

2) Nachr. d. Königl. Ges. d. Wiss. z. Göttingen 1905, Heft 1; Z. f. phys. Chem. 56, 530 (1906).

3) Nachr. d. Königl. Ges. d. Wiss. z. Göttingen 1906, Heft 1, 27.

4) Nachr. d. Königl. Ges. d. Wiss. z. Göttingen 1906, Heft 1, 24.

Die Formel:

$$2) \log \frac{[H_2 O]^2}{[H_2]^2 \cdot [O_2]} = \frac{25050}{T} - 1,75 \log T - 0,00013 T + 0,2$$

stimmt aufs beste mit den Nernst und von Wartenbergschen Versuchen bei etwa 1200 und 1900° C. überein.

Addition von 1) und 2) ergibt:

$$3) \log \frac{[H_2 O]^2 \cdot [Cl_2]^2}{[O_2] \cdot [HCl]^4} = \frac{5790}{T} - 1,75 \log T - 0,00013 T - 1,4.$$

In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte der in Tabelle 1 gegebenen Versuchsdaten für $\log K$ verglichen mit den aus Formel 3 berechneten Werten. Ausserdem sind noch die bereits vorliegenden Versuche von Lunge und Marmier hinzugefügt.

Tabelle 2.

t in Grad C.		log K		
beob.	ber.	gef.	ber.	
450	452	1,49	1,52	58 } Versuche des Verf.
600	605	-0,05	-0,02	
650	646	-0,40	-0,43	
430	442	1,61	1,78	9 } Versuche von Lunge und Marmier.
480	464	1,34	1,15	

Die Uebereinstimmung mit der Berechnung ist sehr gut.

Zum Schluss möchte ich noch Herrn Professor Nernst für die lebenswürdige Anregung zu dieser Arbeit meinen Dank aussprechen.

(Eingegangen: 26. September.)

WISSENSCHAFTLICHES REPERTORIUM.

THERMODYNAMISCHES.

Im Anschluss an die Arbeit von Nernst (Z. f. Elektroch. 12, 738) sei der Gedankengang zweier Veröffentlichungen, eine von Trevor und eine zweite von Bell, ohne Kommentar wiedergegeben, die sich mit der von Richards und van't Hoff abgeleiteten Beziehung zwischen freier Energie und Temperatur beschäftigen. Wie wir in Z. f. Elektroch. 10, 639 ausführlich mitteilten, hat Th. W. Richards aus experimentellem Material eine lineare Beziehung zwischen den Temperaturkoeffizienten von freier Energie A und Gesamtenergie U einer chemischen Reaktion abgeleitet von der Form:

$$(1) \quad \frac{\partial A}{\partial T} = -M \frac{\partial U}{\partial T},$$

und zwar war M etwa 2 und schwankte bei

zehn Reaktionen zwischen 0,5 und 7,0. Da die Aenderung der Wärmekapazität einer Reaktion Δc mit dem Temperaturkoeffizienten der Aenderung der Gesamtenergie bekanntlich in der Beziehung:

$$(2) \quad -\Delta c = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

steht, so folgt auch eine lineare Funktion zwischen Wärmekapazitätsänderung und Temperaturkoeffizient der freien Energie.

Diese theoretisch hochwichtige Beziehung fand auch van't Hoff auf einem anderen Wege und erhielt die Gleichung:

$$(3) \quad A - U_0 = aT - \Delta c T \ln T.$$

U_0 ist die Aenderung der Gesamtenergie bei der absoluten Temperatur $T=0$ und a eine