Zur Ermittlung chemischer Gleichgewichte aus Explosionsvorgängen II.¹

Von

W. NERNST.

Wiederholt findet man in der Literatur die Annahme, daß die Zusammensetzung eines Gasgemisches nach erfolgter Explosion und Abkühlung dem Gleichgewichte entspräche, das bei der Explosionstemperatur sich einstellt.

Diese Anschauung schien mir von vornherein nicht statthaft;² wenn die Reaktionsgeschwindigkeit so groß ist, daß im Momente der Explosion das Gleichgewicht sich einstellt, so wird im allgemeinen, offenbar auch im Stadium der Abkühlung, die Reaktionsgeschwindigkeit einen hinreichenden Betrag besitzen, daß eine nachträgliche starke Verschiebung des Gleichgewichts eintritt. Dementsprechend vereinigen sich z. B. Wasserstoff und Sauerstoff quantitativ zu Wasser, obwohl bei der Explosionstemperatur des Knallgases sicherlich eine nicht unbeträchtliche Dissoziation vorhanden ist. In der vorstehenden Arbeit findet sich ferner der Nachweis, daß die Mengen Wasserstoffsuperoxyd, die sich beim Verpuffen von Knallgas mit überschüssigem Sauerstoff vorfinden, infolge nachträglicher Zersetzung weit hinter denen zurückbleiben, die dem Gleichgewicht entsprechen.

Während es sehr schwierig sein dürfte, den Betrag der nachträglichen Verschiebung zu berechnen, scheint eine rechnerische Behandlung für den Fall möglich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht groß genug ist, um eine Einstellung des Gleichgewichts im Momente der Explosion zu erzielen. Dies ist der Fall bei der

¹ Im wesentlichen bereits auf der Naturforscherversammlung zu Breslau 1904 vorgetragen.

² Vergl. meine „Theoretische Chemie“, 1. Aufl., S. 532, (1893).

Bildung von Stickoxyd bei der Explosion von Knallgas mit beigemengter Luft, wie die in der vorhergehenden Abhandlung mitgeteilten Versuche zeigen.

In erster Annäherung werden wir nämlich den Explosionsvorgang uns so vorstellen können, daß sehr schnell die Maximaltemperatur erreicht wird und sich während einer gewissen Zeit erhält, um hierauf rasch abzufallen. Da nun die Reaktionsgeschwindigkeit bekanntlich mit abnehmender Temperatur rasch sinkt, so wird sie, wenn sie sogar bei der Maximaltemperatur relativ mäßige Beträge besaß, in der Abkühlungsperiode nur mehr geringe Veränderungen des betreffenden Systems bedingen können. Unter obigen Voraussetzungen werden nun aber die Prinzipien der chemischen Kinetik direkt anwendbar.

Wir wollen die Rechnung für den Fall der Bildung von Stickoxyd durchführen; hier gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit, der Gleichung:

entsprechend:

$$\frac{dc}{dt} = k_1 C^2 - k_2 c^2.$$

Die Konzentration C der atmosphärischen Luft beträgt, wenn p ihr Partialdruck und T die Maximaltemperatur der Explosion bedeutet,

$$C = \frac{p}{RT}$$

(R Gaskonstante); diejenige c des gebildeten Stickoxyds beträgt

$$c = \frac{xp}{RT},$$

wenn x den Bruchteil der umgesetzten Luftmenge bedeutet. Da nun x stets klein gegen 1 ist, so wird schließlic mit hinreichender Annäherung

$$\frac{dx}{dt} = \frac{p}{RT} (k_1 - k_2 x^2).$$

Für das Gleichgewicht gilt, wenn x_0 die Gleichgewichtskonzentration bedeutet,

$$k_1 - k_2 x_0^2 = 0,$$

und somit wird

$$\frac{dx}{dt} = \frac{p k_1}{R T} \left(1 - \frac{x^2}{x_0^2} \right).$$

Die Integration liefert, indem für $x = 0$ auch $t = 0$ gesetzt wird,

$$\ln \left(1 + \frac{x}{x_0} \right) - \ln \left(1 - \frac{x}{x_0} \right) = \frac{2 p k_1}{R T x_0} \tau,$$

wenn τ den Zeitraum bedeutet, während dessen die Maximaltemperatur herrscht. Setzen wir

$$\frac{2 k_1}{2.302 \cdot R T x_0} = A,$$

so wird

$$\frac{x_0 + x}{x_0 - x} = 10^{A p \tau} = a, \quad (2)$$

oder

$$x = x_0 \frac{a - 1}{a + 1}. \quad (3)$$

Bei sehr großen Gefäßen dürfte τ dem Drucke p direkt proportional sein; bei kleinen Gefäßen, wo Konvektion und Strahlung aus dem Innern heraus mehr in den Vordergrund treten, wird τ offenbar immer mehr unabhängig von p werden. Durch Probieren finde ich, daß für die Versuche von Dr. FINCKH

$$\text{ca. } \tau \text{ prop. } p^{0.5}$$

zu setzen ist, so daß schließlic

$$a = 10^{B p^{1.5}}$$

wird, worin B eine neue Konstante ist.

Wir sehen allerdings, daß wir bei dem Versuch, die Prinzipien der chemischen Kinetik auf den kurzen Moment der Explosion mit seinen überaus hohen Temperaturen anzuwenden, nicht ohne mehr oder weniger gewagte Annahmen auskommen; mit um so größerer Überraschung konstatierte ich, daß die Prüfung an der Erfahrung insofern sehr günstig für obige Betrachtungen und Formeln ausfällt, als nicht nur die Beobachtungen von FINCKH sich ihnen vollkommen anschließen, sondern auch, wie es scheint, sehr zuverlässige Werte der Gleichgewichtswerte x_0 resultieren.

Im folgenden findet sich die Berechnung nach Gleichung (2) und (3) der in der vorstehenden Arbeit, Tabelle 6 und 7, mitgeteilter Zahlen.

Tabelle 1.

$$x = 2.05 \frac{a - 1}{a + 1}; a = 10^{0.55 p^{1.5}}$$

p	x ber.	x beob.	Diff.
0.458	0.39	ca. 0.37	-0.02
0.750	0.80	0.85	+0.05
1.270	1.47	1.40	-0.07
1.614	1.76	1.77	+0.01

Tabelle 2.

$$x = 2.23 \frac{a - 1}{a + 1}; a = 10^{1.5 p^{1.5}}$$

p	x ber.	x beob.	Diff.
0.458	1.10	0.95	-0.15
0.750	1.80	1.84	+0.04
1.270	2.19	2.10	-0.09
1.614	2.23	ca. 2.27	+0.04

Der Druck p ist in obigen Tabellen in mm. Hg ausgedrückt; der Gang der beobachteten Zahlen in der Abhängigkeit vom Druck ist also ganz im Sinne unserer Betrachtungen, und es ist damit zugleich äußerst wahrscheinlich gemacht, daß es sich um eine Reaktion handelt, deren Mechanismus der Gleichung (1) entspricht.

In Tabelle 1 handelte es sich um Gemische von 95 Vol. Knallgas + 100 Vol. Luft, in Tabelle 2 um solche von 120 Vol. Knallgas + 100 Vol. Luft; sie enthielten also auf 1 Vol. H_2 1.58 bzw. 1.25 Vol. Luft. Nach den Druckmessungen von LANGEN¹ berechnen sich daraus die absoluten Explosionstemperaturen 2580 bzw. 2675°. In der folgenden kleinen Tabelle finden sich unter I die früher von mir (l. c.) auf ganz anderem Wege erhaltenen Gleichgewichtswerte, unter II die hier gewonnenen nebeneinander gestellt.

¹ l. c. S. 51.

Tabelle 3.

<i>T</i>	I	II
2580	2.04	2.05
2675	2.37	2.23

Aus der überraschend guten Übereinstimmung scheint hervorzugehen, daß es in der Tat möglich ist, auf dem angegebenen Wege zu relativ sicheren Werten für chemische Gleichgewichte bei sehr hohen Temperaturen zu gelangen.

Insbesondere dürfte obige Methode auf endothermische Kohlenstoffverbindungen, die sich bei hohen Temperaturen bilden, anwendbar sein. — Bisweilen wird es möglich sein, auch von der anderen Seite aus das Gleichgewicht zu ermitteln; im obigen Falle z. B. wären Versuche erwünscht gewesen, bei denen Stickoxyd mit Knallgas verpufft wurde, unterblieben aber der experimentellen Hindernisse willen.

Eine von der obigen abweichenden Methode zur Ermittlung chemischer Gleichgewichte bei Explosionsvorgängen besteht in der Messung des Maximaldruckes der Explosion; einige gelegentliche Anwendungen in dieser Richtung finden sich bereits in der Monographie von MALLARD und LE CHATELIER.¹ Folgende Schlussfolgerungen aus den bisherigen Messungen sind meines Wissens noch nicht gezogen.

1. Geht man von der durch viele Versuche gestützten Annahme aus, daß die sogenannten permanenten zweiatomigen Gase gleiche Molekularwärme besitzen, so muß, wenn man Knallgas einmal mit Zusatz von Stickstoff, dann mit einem äquimolekularen Überschuß von Wasserstoff verpufft, im zweiten Falle infolge praktisch völliger Zurückdrängung der Dissoziation der Maximaldruck entsprechend wachsen. Der Zusammenstellung von LANGEN (l. c. S. 8) entnehme ich folgende von BERTHELOT und VIELLE gefundene Zahlen. Bei einem Zusatz von drei Molen inerter Gase zu einem Mol durch die Explosion gebildeten Wassers ergaben sich die Maximaldrucke 6.89 bzw. 7.06 Atm., also eine Erhöhung um 2.4 %. Hieraus läßt sich eine Dissoziation des Wassers im Betrage von etwa 2.6 % schätzen; dieselbe würde einer Temperatur von etwa 2300° (absolut) entsprechen. Der Wert ist nicht unwahrscheinlich.

¹ *Ann. d. Mines* 8 (1883), 4.

2. Fügt man anstatt Wasserstoff Sauerstoff hinzu, so wird die Dissoziation ebenfalls praktisch völlig zurückgedrängt; hier aber tritt eine Wasserstoffsuperoxydbildung ein, die teils wegen der Kontraktion, teils wegen der Wärmeabsorption den Maximaldruck erniedrigen muß. In der Tat fanden BERTHELOT und VIELLE bei Zusatz von 3 Mol. Sauerstoff 6.78 Atm. (gegen 7.06 Atm. bei Zusatz von H_2); ebenso fanden MALLARD und LE CHATELIER bei einem Zusatz von 1.44 Mole inerten Gases 8.20 bei Zusatz von O_2 und 8.44 bei Zusatz von H_2 . Schätzungsweise läßt sich daraus eine Bildung von ca. 6 % H_2O_2 , einer Temperatur von 2600° absolut ableiten, eine Zahl, die von meinen früheren Berechnungen¹ sich nicht mehr entfernt, als die Unsicherheiten der Rechnung und Beobachtung betragen.

Selbstverständlich kann es sich bei der Kleinheit der in Frage kommenden Differenzen nur um eine rohe Schätzung handeln; aber es ist Aussicht vorhanden, durch Verfeinerung der Meßmethoden des Maximaldruckes diese Differenzen scharf zu bestimmen und so auf einem neuen Wege zu einem Einblick in das chemische Gleichgewicht bei sehr hohen Temperaturen zu gelangen.

Die Ergebnisse der beiden vorstehenden Arbeiten lassen sich dahin zusammenfassen, daß es im allgemeinen nicht statthaft ist, wie öfters geschehen, aus der Analyse der Verbrennungsprodukte einer Gasmasse auf das chemische Gleichgewicht im Momente der Explosion zu schließen.

Insbesondere sind die Mengen Wasserstoffsuperoxyd, die sich nach Verpuffung von Knallgas mit überschüssigem Sauerstoff vorfinden, viel kleiner, als dem Gleichgewicht entspricht.

Zwei Wege scheinen aber zum Ziele zu führen, wie an einigen Beispielen gezeigt wurde; erstens die Anwendung der Prinzipien der chemischen Kinetik auf hinreichend langsam verlaufende Reaktionen, zweitens die Messung des Maximaldruckes der Explosion.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* OSTWALDS Jubelband 46 (1893), 720.

Göttingen, Institut f. physikalische Chemie, April 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1905.