

Über die chemische Wirkung eines hohen Druckes auf die Gasmischungen.

Von

E. BRINER und A. WROCZYNSKI.

Die folgenden Untersuchungen wurden in der Absicht unternommen zu studieren, ob eine auf eine Gasmischung ausgeübte Kompression imstande wäre, gewisse Vorgänge hervorzurufen oder zu beschleunigen, die bei normalem Druck oder bei einem Druck von nur einigen 10 Atmosphären nicht stattfinden oder sehr langsam verlaufen.

Im voraus kann man denken, daß, wenn verschiedene Atome genügend nahe beieinander sind und die Affinität allein wirkt, diejenigen, welche die stärksten Affinitäten zueinander haben, die meiste Aussicht besitzen, sich zu verbinden. Da die Kompression eben eine solche Annäherung der Atome herbeiführt, muß sie auch die Bildung jener Verbindungen begünstigen.

Mit anderen Worten: Ist die Temperatur genügend tief, so daß man annehmen kann, die chemische Affinität wirke allein, so würde der Einfluß eines genügend hohen Druckes dahin streben, die Bildung eines Energie leistenden Systems hervorzurufen.

Nach diesen Betrachtungen, die mit dem Prinzip der maximalen Arbeit übereinstimmen, scheint der Druck eine ähnliche Wirkung auszuüben wie die katalytischen Körper: letztere bewirken oder beschleunigen auch gewisse Vorgänge zwischen gasförmigen Körpern durch Annäherung der Atome.

Als Beispiel der Entstehung eines Systems mit Energieentwicklung durch Annäherung verschiedener Atome erwähnen wir die Zersetzung des festen Sulfitammons $\text{SO}_2\cdot\text{NH}_3$ (in Wasser, Schwefel und Stickstoff), welche einer¹ von uns beobachtet hat. Das Ammoniak reduziert das Schwefeldioxyd, weil diese zwei Körper sich nebeneinander in einer Verbindung, d. h. in verdichtetem Zustande befinden.

Vor 2 Jahren haben BRINER und CARDOSO in noch nicht veröffentlichten Versuchen gefunden, daß die Systeme $\text{NO}-\text{HCl}$, $\text{NO}-\text{SO}_2$ und $\text{NO}-\text{CO}$ sich bei einem bis ungefähr 50 Atm. steigenden Druck wie eine Gasmischung verhalten.

Da der benutzte Kompressor nicht genügend schien, um einen sehr hohen Druck herzustellen, haben wir zu diesem letzten Zwecke

¹ BRINER, *Journ. Chim. phys.* 4 (1906), 275.

das folgende Mittel gebraucht, welches sehr bequem ist, besonders wenn man nicht den erzeugten Druck messen will. Es besteht darin, daß man die zwei Gase in ein dickes Glasröhrchen kondensiert, welches je nach dem Falle in flüssiger Luft oder in irgend einem anderen verflüssigten Gase eingetaucht ist. Wenn die kondensierte Menge genügend groß ist, schließt man das Röhrchen durch sorgfältige Schmelzung des Glases zu. Nachher läßt man das Röhrchen sich auf die gewöhnliche Temperatur erwärmen; dadurch verdampfen die kondensierten Gase und erzeugen im Röhrchen einen Druck, der desto höher ist je vollständiger die Füllung war. Hätte man z. B. ein Röhrchen mit flüssiger Luft vollständig erfüllt und dann zugeschmolzen, so würde darin nach Erwärmung auf gewöhnliche Temperatur ein Druck von ungefähr 1000 Atm. stattfinden. Da unsere Röhrchen gewöhnlich auf drei Viertel gefüllt wurden, kann man annehmen, daß der so erzeugte Druck jedenfalls 500 Atm. überschreitet.

Um einen solch hohen Druck mit den bei gewöhnlicher Temperatur verflüssigbaren Gasen oder Flüssigkeiten zu erhalten, genügt es, die im Röhrchen enthaltene Mischung über ihre kritische Temperatur zu bringen.

Bei diesen Versuchen muß man natürlich vorsichtig arbeiten, denn sehr oft können die Röhrchen den hohen Druck nicht ertragen und zerplatzen mit lautem Knall.

Experimentelle Ergebnisse.

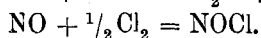
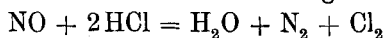
Wir werden hier kurz einige Ergebnisse unserer ersten Versuche erwähnen und die Beschreibung der Einzelheiten für eine spätere Mitteilung aufbewahren. Fügen wir jedoch hinzu, daß die benutzten Gase sorgfältig durch fraktionierte Destillation gereinigt wurden.

System NO—HCl.

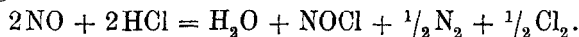
Bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensiert sich die Mischung dieser beiden Gase in einem schön violett-roten festen Körper. Es entsteht also bei tiefen Temperaturen zwischen diesen beiden Gasen ein oder mehrere Additionsprodukte von charakteristischer Farbe. Bei gewöhnlicher Temperatur und nach einiger Zeit liefert die dem durch das erwähnte Mittel erzeugten hohen Druck unterworfenen Mischung zwei Schichten von Flüssigkeiten, eine hellrote und eine schwach gelbe; mit der Zeit vermehren sich die Mengen dieser beiden Flüssigkeiten.

Der Farbe und dem Schmelzpunkte nach scheint die rote

Flüssigkeit Nitrosylchlorid zu sein. Der Vorgang würde also wenigstens zum Teile nach diesen Gleichungen verlaufen:

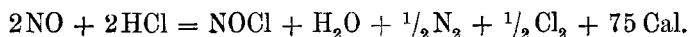


d. h. im ganzen:



Die gelbe Flüssigkeit würde also Wasser sein, welches mit ein wenig NOCl reagiert hat. Diese Vermutung stützt sich auf die Tatsache, daß man zwei ähnliche Flüssigkeitsschichten beobachtet, wenn man NOCl durch ein wenig Wasser angreift.

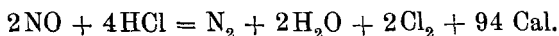
Der vermutete Vorgang ist jedenfalls stark exothermisch: Wenn man, um die noch unbekannte Bildungswärme des NOCl zu berechnen, die von SUDBOROUGH und MILLAR¹ für die Dissoziationsgrade dieses Körpers gefundene Daten benutzt, so ergibt sich die folgende annähernde Reaktionswärme:



Die Bildung des Nitrosylchlorids wäre also unter diesen Umständen in vollem Einklang mit dem Prinzip der maximalen Arbeit. Natürlich hängen auch die Vorgänge von den Verhältnissen ab, in welchen die beiden Körper gemischt sind. So haben wir z. B. gefunden, daß einige Röhrchen auch grüne Flüssigkeiten enthalten.

Ein Röhrchen hat die merkwürdige Erscheinung gezeigt, daß sich zuerst die beiden Schichten rot und gelb gebildet haben, welche dann in eine dunkelgrüne Flüssigkeit übergegangen sind.

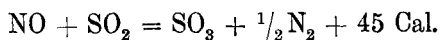
Das System scheint also nach einem anderen stabileren Gleichgewichtszustand zu streben; wir bemerken dazu, daß die Gleichung:



eine größere Wärmetönung für die gleiche Menge NO besitzt.

System NO—SO₂.

Nach einiger Zeit bildet sich in dem Röhrchen unter dem Einflusse des hohen Druckes ein fester weißgrüner Körper, welcher in Wasser gelöst Schwefelsäure liefert. Wahrscheinlich entsteht hier Schwefelsäureanhydrid, das mit NO vielleicht ein Doppelanhydrid bildet, denn die Reaktion:



ist stark exothermisch.

System SO₂—O₂.

Nach einiger Zeit beobachtet man im Röhrchen eine leichte Trübung (SO₃?).

¹ *Journ. Chem. Soc.* 59 (1891), 74.

System $\text{HCl}-\text{SO}_2$.

Bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensiert sich die Mischung in einen orange gelben Körper, der wahrscheinlich ein Additionsprodukt ist. Die über die kritische Temperatur der Mischung erhitzten Röhrrchen zeigen eine starke Trübung.

System $\text{NO}-\text{CH}_3\text{Cl}$.

Nach Erwärmung auf die gewöhnliche Temperatur sieht man in dem Röhrrchen eine grüne Flüssigkeit, die mit der Zeit immer dunkler wird. Unglücklicherweise konnten wir diese Flüssigkeit nicht weiter studieren, weil alle Röhrrchen, die auf 100° erhitzt wurden, zerplatzten.

System $\text{SO}_2-\text{CH}_3\text{Cl}$.

Nach Erwärmung auf 200° , d. h. über die kritische Temperatur der Mischung, wird der Inhalt des Röhrrchens ein wenig trübe.

System bestehend aus Mischungen von Flüssigkeiten. Wir haben auch einige Mischungen von Flüssigkeiten in den Röhrrchen über ihre kritische Temperatur erhitzt und so die Mischung der entstandenen Gase einem Drucke von mehreren Hunderten Atmosphären unterworfen. Wir haben z. B. gefunden, daß System $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ eine weiße Trübung, System $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{CS}_2$ eine dunkle Trübung und einen schwarzen Niederschlag und System $\text{CS}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ eine gelbe Flüssigkeit ergeben. Auch in diesem Falle entstehen unter einem hohen Drucke Eigentümlichkeiten, die wir näher zu untersuchen beabsichtigen.

Die ersten Ergebnisse unserer Versuche beweisen, daß ein sehr hoher Druck imstande ist, in einer Mischung von Gasen Vorgänge hervorzurufen, welche bei mäßigem Drucke nicht eintreten; bei letzterem verhalten sich sogar diese Systeme wie physikalische Gemische.

Ein genaueres Studium dieser Vorgänge und des Druckes, welcher sie verursacht, wird uns ermöglichen, auf die Natur der so wirkenden Affinitäten und auf die resp. Entfernungen, in denen sie einwirken, näher einzugehen. Auch die Additionsprodukte, die bei tiefen Temperaturen entstehen, müssen durch Bestimmung der Schmelzpunktkurven der Mischungen gekennzeichnet werden.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in den Laboratorien für theoretische und technische Chemie der Universität Genf ausgeführt.

Genf, Laboratorium für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Mai 1909.