

Erhitzt bis 10	V ₂ O ₅			SiO ₂			TiO ₂			ZrO ₂			Sb ₂ O ₃			MoO ₃			WO ₃		
	600°			800°			800°			1000°			600°			700°			800°		
	RT 0	Ba	S	RT 0	Ba	S	RT 0	Ba	S	RT 0	Ba	S	RT 0	Ba	S	RT 0	Ba	S	RT 0	Ba	S
CaO	375	100 Ca ₃ (VO ₄) ₂	33	770	10,9	42	675	27 CaTiO ₃	27	950	3,0 CaZrO ₃	3,0	490	8	14	425	92 CaMoO ₄	90	580	94 CaWO ₄	92
BaO	300 Schm.	100	33				300 Schm.	50 BaTiO ₃	50	300 Schm.	47 BaZrO ₃	47				290 Schm.	94 BaMoO ₄	94	300 Schm.	95 BaWO ₄	96
MgO				750	3,2	57	725	7 MgTiO ₃	7				500	35 Mg(SbO ₃) ₂	34,5	425	30 MgMoO ₄	30	300	19 MgWO ₄	19
PbO	325	79 Pb ₃ (VO ₄) ₂	26	580	t = 650° 68 PbSiO ₃	77	470	t = 650° 60 PbTiO ₃	60	700	t = 750° 2,4 PbZrO ₃	2,3	400	t = 500° 46,3 Pb ₃ (SbO ₃) ₂	15,6	460	96 PbMoO ₄	94	480	93 PbWO ₄	95
ZnO	550			775	28	73	700	25 ZnTiO ₃	25	980	3,6 ZnZrO ₃	3,6	485	84 Zn(SbO ₃) ₂	86						
NiO	515	90 Ni ₃ (VO ₄) ₂	30										600	20 Ni(SbO ₃) ₂	20						
FeO							700	15 FeTiO ₃	15							320	24 FeMoO ₄	24	200	58 FeWO ₄	58
Fe ₂ O ₃							—	—	—							—	—	—	—	—	—
CuO	450	50 Cu ₃ (VO ₄) ₂	16,5										420	Re- duk- tion	Oxy- dation	615	98 CuMoO ₄	98	600	100 CuWO ₄	100
Al ₂ O ₃																—	—	—	—	—	—
CeO ₂	350	59 CeVO ₄	59	290	66,7 Ce ₃ (SiO ₃) ₃	98,5	700	4	4	—	—	—	300	Re- duk- tion	Oxy- dation	200			240	66 Ce ₃ (WO ₄) ₃	100
BeO																400	31 BeMoO ₄	31		5 BeWO ₄	

am Kopf jeder Spalte angegeben. In den Spalten „Ba“ und „S“ sind die umgesetzten Molprozente an basischem Oxyd und Säureanhydrid beim Erhitzen auf diese Temperatur, entsprechend dem Befund der Analyse, angegeben, und schließlich ist die Formel der Verbindung angegeben, die sich vorwiegend gebildet hat.

Am stärksten wirken die basischen Anhydride: Bleioxyd und Calciumoxyd ein. Zinkoxyd wirkt in den meisten Fällen nur wenig schwächer ein. Bariumoxyd wirkt zwar sehr stark ein, doch kann man es mit den übrigen Oxyden nicht vergleichen, da das angewandte Bariumoxyd 1–2 % Wasser enthielt, und daher das geschmolzene Hydrat auf die betreffenden Säureanhydride einwirkte. Es folgen dann MgO, CuO, NiO, CeO₂, FeO und BeO. Sie wirken ungefähr halb so stark wie die vorher angeführten Oxyde; die Bildungswärmen der betreffenden Verbindungen sind auch kleiner als die der Kalk- und Bleiverbindungen. Keine Verbindungen bilden Fe₂O₃ und Al₂O₃.

Es machen sich aber auch zuweilen individuelle Eigentümlichkeiten der beiden reagierenden Komponenten geltend. So wirkt beispielsweise WO₃ bei tieferer Temperatur und bedeutend stärker auf FeO als MoO₃, und PbO wirkt auf TiO₂ und SiO₂ ebenfalls stärker und bei tieferer Temperatur als CaO.

Für die präparative Chemie folgt aus diesen Untersuchungen, daß man durchaus nicht immer zu schmelzen braucht; es genügt in vielen Fällen, die Stoffe, die miteinander reagieren sollen, zu pulvern, zu mengen und auf eine hinreichende Temperatur zu erhitzen (zur Beschleunigung des Umsatzes unter Umrühren). Man spart bei diesem Verfahren vor allem an Tiegelmateriale, da die Pulver die Tiegel sehr viel weniger angreifen als die

Schmelzen. Beispielsweise ist das Bleialuminat (PbOAl₂O₃) durch Schmelzen kaum herstellbar, da das Bleioxyd die Tiegel stark angreift und außerdem zum Teil verdampft, bevor die Mischung flüssig geworden ist. Dagegen läßt es sich durch Erhitzen der gepulverten Komponenten auf eine Temperatur unter 890° herstellen. Auch bei der Herstellung von Zement und anderen Produkten der Silicatindustrie dürfte die Erkenntnis, daß viele Reaktionen schon bei Temperaturen weit unterhalb des Schmelzbeginns der betreffenden Mischungen mit erheblicher Geschwindigkeit verlaufen, nicht ohne Bedeutung sein.

Ich habe versucht, Ihnen einen Überblick über einige Resultate der Untersuchungen über chemische Reaktionen im festen Zustande zu geben. Eingehendere Angaben nebst vielen Beispielen finden Sie in einigen meiner Arbeiten, in der I. A. Hedval's und in den Untersuchungen meiner Mitarbeiter F. Westerhold, B. Garre, H. Kalsing und E. Kordes in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. [A. 124.]

Thermochemische Untersuchungen an Gasreaktionen. I.

Von MAX BODENSTEIN und PAUL GÜNTHER.
Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.
(Eingeg. 12. Mai 1926.)

Bildungswärme und Existenzbedingungen des Tetrachlorkohlenstoffs.

Von F. Hoffmeister.

Es wäre aus wissenschaftlichen und technischen Gründen von Interesse, die Bildungstendenz des Tetrachlorkohlenstoffs aus den Elementen und seine Zerfallstendenz bei verschiedenen Temperaturen und Drucken

berechnen zu können. Aber zur Ermittlung der Lage chemischer Gleichgewichte aus den Hauptsätzen der Thermodynamik ist es notwendig, die Reaktionswärme zu kennen, und die vorliegenden Bestimmungen der Bildungswärme von Tetrachlorkohlenstoff haben soweit auseinanderliegende Werte ergeben, daß man keine auch nur halbwegs eindeutige Rechnung darauf zu stützen vermag. Eine neue Bestimmung der Bildungswärme erschien deshalb wünschenswert.

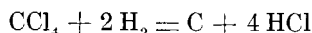
Bekanntlich kann man Tetrachlorkohlenstoff nicht direkt vollständig verbrennen, und der Unterschied zwischen den Ergebnissen von Berthelot¹⁾ (68 500 cal.) und Thomsen²⁾ (21 000 cal.) erklärt sich wohl daraus, daß die Notwendigkeit, zur Durchführung der Verbrennung eine andere starke Oxydationsreaktion parallel verlaufen zu lassen, zu einem zu ungünstigen Verhältnis zwischen dem wirklich gemessenen calorischen Effekt und der gesuchten Wärmetönung der Teilreaktion führt. Berthelot verbrannte Tetrachlorkohlenstoff zusammen mit Campher in der nach ihm benannten Bombe, und Thomsen oxydierte ein Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff mit viel Wasserstoff im Strömungscalorimeter. Er erhielt so einen etwa dreimal kleineren Wert als Berthelot, dessen Berechtigung er durch folgende Überlegung wahrscheinlich machen konnte. Die einigermaßen sicher ermittelten Bildungswärmen der andern Verbindungen zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor sind:

CH ₄	21 170 cal.	
CH ₃ Cl	21 970 „	Δ = 800
CHCl ₃	23 570 „	Δ = 2 × 800

Daraus extrapoliert sich die Bildungswärme von CCl₄ zu 24 370 cal.

Wir haben den Gedanken der Tetrachlorkohlenstoffverbrennung zur Ermittlung der Bildungswärme zunächst in der Weise aufgenommen, daß wir sie katalytisch zu beschleunigen suchten. Ein mit Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur gesättigter Sauerstoffstrom wurde über eine zur Weißglut erhitzte Platinspirale geleitet und in einem gekühlten Gefäß in Natronlauge aufgefangen. Hierbei wurde an den Wänden des Reaktionsgefäßes eine starke Abscheidung von Kohlenstoff beobachtet. Diese Versuche ließen sich aber deswegen nicht weiter durchführen, weil das Platin dabei sehr stark angegriffen wurde. Der Befund steht mit Versuchen von Hodgkinson und Lowndes³⁾ in Einklang, die beobachteten, daß ein in einer Chloratmosphäre zur Weißglut erhitzter Platindraht ziemlich lebhaft unter Bildung von flüchtigem Platinchlorid reagierte, das sich an den Wänden absetzte.

Wir haben nun versucht, die Bildungswärme des Tetrachlorkohlenstoffs durch die Messung des calorischen Effektes der Reaktion



zu bestimmen. Die Bildungswärme des Chlorwasserstoffs kann als sehr genau bekannt gelten (44 000 cal. für 2 HCl)⁴⁾. Da die genannte Reaktion mit einer Verdoppelung des Volumens verbunden ist, konnte die Vollständigkeit ihres Verlaufes leicht durch Druckmessungen kontrolliert werden.

¹⁾ M. Berthelot und Matignon, Ann. chim. phys. 29, 134 [1893].

²⁾ J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen Bd. 2, 339.

³⁾ Hodgkinson und Lowndes, Chem. News. 187, 223 [1888].

⁴⁾ Thomson, Thermochemische Untersuchungen Bd. 2, 8.

a. Vorversuche.

Eine gewöhnliche Kohlefadenlampe wurde mit einem Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und Wasserstoff gefüllt. Beim Aufglühen des Fadens trat sofort Reaktion unter lebhafter Feuererscheinung ein. Manometrisch wurde festgestellt, daß die Reaktion im allgemeinen vollständig verlief. An eine thermochemische Verwendung dieser Versuchsanordnung war aber nicht zu denken, weil die durch den Glühfaden zugeführte Wärme nicht genau bestimmbar und sicher im Vergleich zu dem calorischen Effekt der Reaktion groß war.

Die Auffindung einer geeigneten Zündung bereitete nun gewisse Schwierigkeiten. Wenn ein elektrischer Funke durch das Gasgemisch schlug, trat zwar immer um die Funkenstrecke herum eine Reaktion ein, aber nur ganz selten und anscheinend zufällig gelang es, einen vollständigen explosiven Reaktionsverlauf zu erhalten, obwohl in zahlreichen Versuchen die Zusammensetzung des Gasgemisches sowie Druck und Temperatur in geeigneter Weise variiert wurden. Es lag nun nahe, dem Gemisch von Wasserstoff und Tetrachlorkohlenstoff⁵⁾ zur Erhöhung der Explosionsfähigkeit Chlorknallgas zuzusetzen. Aber dieser Zusatz führte erst dann zu dem erwünschten Ziele, wenn die Chlorknallgaskonzentration so groß war, daß die hieraus entwickelte Wärme etwa 50% des gesamten gemessenen calorischen Effektes ausmachte. Das hätte für die Genauigkeit der Messung eine erhebliche Belastung bedeutet. Man konnte nun statt dieser energiereichen und wenig brennenden Gasreaktion die Zündung des Tetra-Wasserstoff-Gemisches durch das besonders initialkräftige Silberacid versuchen. Doch der Anwendung dieses Stoffes war durch die mechanische Beständigkeit der Gefäßwände eine enge Grenze gesetzt, und innerhalb dieser gelang es trotz mehrerer Versuche wieder nicht, zu einer vollständigen Umsetzung zu gelangen. Die Lösung der Aufgabe wurde schließlich durch die kombinierte Anwendung von Chlorknallgas und Silberacid erreicht, wobei das Silberacid primär durch einen praktisch energielosen elektrischen Funken gezündet wurde. Bei dieser Kombination kam man zu einem Reaktionsverlauf, bei dem etwa 65% der calorimetrisch gemessenen Wärmetönung auf den gesuchten Umsatz zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Wasserstoff entfielen.

Bei den Versuchen war es zunächst nicht ganz leicht, den Angriff des Chlors aus dem Chlorknallgas auf das Silberacid hinreichend einzuschränken. Als brauchbar erwies sich eine Anordnung, bei der das Acid in einem aus sehr dünnem Celluloid gebildeten Zylinder von 6 mm Höhe und etwa 1 mm Weite einigermaßen fest patroniert war. Diese Patrone wurde auf die beiden Platindrähte der Funkenstrecke so aufgesteckt, daß der Funke sie ihrer ganzen Länge nach durchschlug. Mit dieser Zündvorrichtung gelang es, ein Gasgemisch, bei dem auf 95 mm der Wasserstoff-Tetra-Mischung 40 mm Chlorknallgas und einige Milligramm Acid kamen, sicher eine vollständige explosive Umsetzung zu erhalten. Unter Zugrundelegung des Thomsons Wertes für die Bildungswärme des Tetrachlorkohlenstoffs errechnete sich unter Berücksichtigung der Dimensionen der provisorischen Versuchsapparatur der beobachtbare calorische Effekt zu 33,2 cal., von denen 9,6 cal. auf das Chlorknallgas und 1,7 cal. auf das Silberacid entfielen. Damit war die Korrektur für die Umrechnung des beobachteten Effektes auf die gesuchte Wärmetönung der Reaktion zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Wasserstoff auf etwa 35% des gemessenen Effektes herabgesetzt. Nunmehr konnten die eigentlichen Meßversuche ausgeführt werden.

b. Exakte Bestimmung der Wärmetönung.

Für die Messungen wurde ein Präzisionscalorimeter von v. Steinwehr⁶⁾ benutzt (vgl. Fig. 1, S. 877). In zwei kleine Dewargefäße a und b von 12 cm Höhe und 4,5 bzw. 3,0 cm lichter Weite tauchten alternierend die Lötstellen von 60 Kupfer-Konstantanelementen. Beide Dewargefäße waren mit Wasser gefüllt. Im größeren befand sich das zylindrische Reaktionsgefäß von etwa 7 cm Höhe und 2,4 cm lichter Weite. Die Rührung wurde in dem einen Gefäß durch einen auf- und abgehenden Rührer, im anderen durch einen Schraubenrührer besorgt, die von einem

⁵⁾ Er soll in der Abhandlung weiter mit „Tetra“ bezeichnet werden.

⁶⁾ v. Steinwehr, Z. physikal. Ch. 38, 185 [1901].

gemeinsamen Motor betätigt wurden. Die beiden Gefäße waren in einem großen Dewargefäß von 30 cm Höhe und 12 cm innerem Durchmesser angeordnet, das seinerseits noch einmal in einem großen Wassermantel stand. Die auftretenden Thermostrome wurden an einem Spiegelgalvanometer von Siemens & Halske mit Hilfe einer 2 m entfernten Glasskala unter Kommutation abgelesen. Die Anordnung erlaubte es, die bei den Hauptversuchen auftretende Temperaturerhöhung von etwa 0,05° auf 1–2% genau zu messen.

Das Reaktionsgefäß (R) trug an seinem unteren Ende einen Schliff, in den zwei Platindrähte eingeschmolzen waren, die zwischen den Enden die Silberacidpatrone trugen. Das Volumen des Gefäßes betrug 30,55 cm, wie durch Auswiegen mit destilliertem Wasser festgestellt worden war. Seine Füllung geschah von oben her durch die capillare Zuführung. Der von unten eintretende ebenfalls capillare Ansatz war angebracht

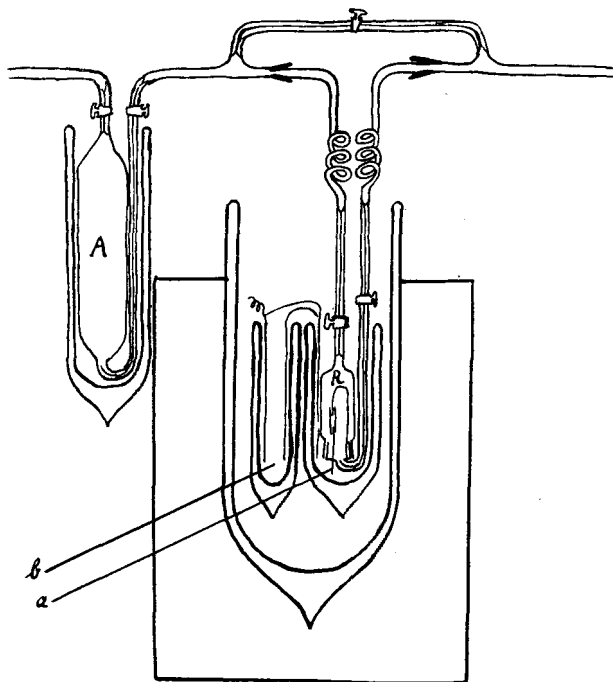


Fig. 1. Calorimeter, Reaktionsgefäß (R) und Analysengefäß (A).

worden, um die Gase nach der Explosion zur Analyse aus dem Gefäß herausdrücken zu können. Die durch den Schliff geführten beiden Platindrähte der Funkenstrecke waren außen gegen das Calorimeterwasser durch enge Kautschukschläuche isoliert. Das Reaktionsgefäß war mit der übrigen Apparatur durch zwei an Glasedern sitzende Schläffe verbunden, die ermöglichten, es in genau reproduzierbarer Weise nach dem Herausnehmen wieder in das Calorimeter einzusetzen. Gefüllt wurde das Reaktionsgefäß stets mit dem fertig hergestellten Gasmisch. Als Mischgefäß und auch als Vorratsgefäß diente ein Rundkolben von etwa 3 l Inhalt, der, um das Chlorknallgas vor Licht zu schützen, mit einem Überzug von Asphaltlack versehen war. Das gewünschte Mischungsverhältnis der Gase wurde in diesem Gefäß nur roh durch Messung der Partialdrucke mit Hilfe eines einfachen Gefäßbarometers eingestellt.

Der verwandte Wasserstoff wurde durch Elektrolyse von Kalilauge an Nickelelektroden hergestellt und durch Überleiten über heißen Platinasbest und Trocknung mit Schwefelsäure von Sauerstoff und Wasserdampf befreit.

Auch das Chlorknallgas wurde durch Elektrolyse gewonnen, und zwar von konzentrierter Salzsäure an Graphitelektroden. Es wurde vom Chlorwasserstoff befreit, getrocknet und in einem Gasometer über Schwefelsäure gespeichert, die es dauernd durchströmte und so gesättigt und luftfrei erhielt. Natürlich waren der Elektrolyseur sowie alle Gefäße und Leitungen, durch die das Chlorknallgas hindurchgeleitet wurde, sorgfältig gegen Licht geschützt.

Der Tetrampf wurde aus einem Rundkolben eingelassen, der zu drei Viertel seines Volumens mit dem reinsten Präparat von Kahlbaum unter gründlicher Entlüftung gefüllt worden

war. Das Silberacid wurde nach der von A. Stettbacher⁷⁾ gegebenen Vorschrift durch Umsetzung zwischen Natriumacid und Silbernitrat hergestellt.

Die exakte Messung der angewandten Gasmenge und ihrer Zusammensetzung geschah auf folgende Weise. Gleichzeitig mit dem Explosionsgefäß wurde aus dem großen Mischgefäß noch das 200,84 cm fassende „Analysengefäß“ (A in Fig. 1) mit dem Gasmisch gefüllt. Da die Volumina des Explosions- und Analysengefäßes genau bekannt waren, so bedurfte es nur noch der Kenntnis des in ihnen herrschenden gleichen Druckes und der nahezu gleichen Temperaturen der beiden Gefäße, um zu wissen, wieviel Mole Gas sich in dem Explosionsgefäß befanden. Die Druckmessung geschah präzisionsmäßig durch die Kombination eines Schwefelsäuremanometers als Nullinstrument mit einem Quecksilbermanometer. Der Schwefelsäurepuffer war wegen des Angriffs des Chlors auf das Quecksilber notwendig.

Die genaue Ermittlung der Zusammensetzung des angewandten Gases erfolgte in der Weise, daß nach Abschließung des Explosionsgefäßes der Inhalt des Analysengefäßes mit einem Wasserstoffstrom zunächst durch eine Jodkaliumlösung gedrückt wurde, worin man das Chlor bestimmte, und weiterhin durch ein mit Platinfolie gefülltes und auf 800° erhitztes Quarzrohr, wobei der Tetrampf mit dem Wasserstoff unter Salzsäurebildung reagierte. Die Salzsäure wurde in einem mit Wasser gefüllten Kugelrohr dahinter aufgefangen und titriert.

In derselben Weise wie vor der Explosion wurde bei allen Versuchen das Gasmisch noch einmal nach der Explosion analysiert. Wie aus der Fig. 1 ersichtlich ist, konnte das Gasmisch auch aus dem Explosionsgefäß durch einen Wasserstoffstrom herausgedrückt werden. Diese nachträgliche Analyse hatte einen doppelten Zweck. Zunächst gestattete sie die Feststellung, ob die Reaktion vollständig verlaufen war, d. h., ob alles überhaupt vorhandene Chlor an Wasserstoff und nichts davon mehr an Kohlenstoff gebunden war. Außerdem erlaubte sie noch einmal die Bestimmung der Gesamtmenge des überhaupt im Reaktionssystem vorhanden gewesen Chlors, die eigentlich mit der Menge hätte übereinstimmen müssen, die sich aus dem Analysenbefunde vor der Explosion errechnen ließ. Es ist bei allen entscheidenden Versuchen erreicht worden, daß die explosive Reaktion vollständig verlief, aber niemals ließ sich die gesamte in das Explosionsgefäß hineingegebene Chlormenge nach der Explosion wiederfinden. Dies lag daran, daß immer etwas von dem freien Chlor des Chlorknallgases mit dem Silberacid reagiert hatte. Da aber die verschwundene Chlormenge durch den Vergleich der beiden Analysen genau bekannt war, so konnte man den thermischen Effekt, der dem Ausfall des zersetzten Silberacids entsprach, genau in Rechnung setzen. Die Bildungswärme des Silberacids ist durch L. Wöhler bekannt (65 460 cal.). Diese Korrektur zweiter Ordnung war immer klein und noch dazu, bei allen Eich- und Meßversuchen nahezu gleich groß, weil die Menge des angewandten Silberacids und seine Patronierung sowie die Verweilzeit des chlorhaltigen Gasmisches in dem Reaktionsraum vor der Explosion immer nahezu gleich groß waren.

Das Calorimeter wurde zunächst durch Chlorknallgasexplosionen mit direkter Funkenzündung (ohne Silberacidpatrone) geeicht. Über die Einzelheiten dieser Eichversuche gibt Tabelle 1 (s. S. 878) Auskunft. Da während der Explosion mit dem Tetragemisch einmal das Gefäß zersprang, mußten die Eichversuche für das neueingesetzte Gefäß wiederholt werden. Die Versuche 1–3 beziehen sich auf das alte Gefäß (Inhalt 30,55 cm) und die Versuche 4–7 auf das neue (Inhalt 30,89 cm).

Zwischen diesen Eichexplosionen und den eigentlichen Meßversuchen wurde noch eine Reihe von Explosionen zu dem Zwecke ausgeführt, den Angriff des freien Chlors auf das patronierte Silberacid zu studieren. Es wurden Explosionen mit Chlorknallgas gemacht, bei denen die Zündung durch eine Acidpatrone erfolgte. Da man die Explosionswärme des Acids kennt, konnte man einen bestimmten calorischen Effekt erwarten, und der beobachtete Ausfall war auf eine Reaktion zwischen dem Acid und dem freien Chlor zurückzuführen. Es ergab sich aus mehreren Versuchen, daß unter den stets

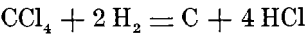
⁷⁾ A. Stettbacher, Ztschr. f. Schieß- und Sprengstoffw. 1916, 36.

Tabelle 1.

	Cl ₂ (10 ⁻⁵ Mol)	Wärmentwicklung	Galvanometer-ausschlag cm	1 cal. entspricht cm	
				Einzel-mess.	Mittel-wert
1.	73,65	3,241	13,20	4,073	4,077
2.	69,70	3,067	12,60	4,108	
3.	69,01	3,036	12,30	4,051	
4.	77,60	3,414	11,16	3,269	3,294
5.	84,72	3,728	12,28	3,294	
6.	79,04	3,478	11,42	3,284	
7.	59,25	2,607	8,68	3,330	

gleichen Bedingungen auch immer recht gleichmäßig 0,49 cal. für 10 Millimol patroniertes Silberacid in Wegfall kamen, eine Zahl, die mit dem Chlorverlust, wie er später aus den Analysen ermittelt wurde, gut übereinstimmte. Sicherlich ist daher durch den Umstand, daß hier für eine thermochemisch zu messende Explosion ein Initialsprengstoff eingeführt wurde, kein Fehler entstanden, der den Präzisionscharakter der Messungen schlechthin ausschloß.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt. Der Buchstabe p bezeichnet den Gesamtdruck im Reaktionsgefäß vor der Explosion. Die Zahlen in den nächsten vier Spalten geben die absoluten Mengen der Komponenten des Gasgemisches in 10⁻⁵ Mol an. In der sechsten Spalte ist der gemessene thermische Effekt der Explosion in Galvanometerauschlägen und in cal. verzeichnet. Die nächste Spalte gibt an, wieviel von dem eingelassenen Chlor vor der Explosion durch Reaktion mit dem Silberacid für den thermischen Effekt verloren gegangen ist. An Silberacid ist damit die doppelte Anzahl von Molen für die Detonation unwirksam gemacht worden. In den folgenden Spalten sind die Korrekturen angegeben, die sich aus der Explosion des Chlorknallgases und der Detonation des Acids — letzteres vermindert um die durch Übergang in Chlorid unwirksam gewordene Menge — herleiten. Die vorletzte Spalte enthält den auf die Reaktion des Tetrachlorkohlenstoffs korrigierten Effekt und in der letzten Spalte sind die Wärmetönungen angegeben, die sich für die Reaktion



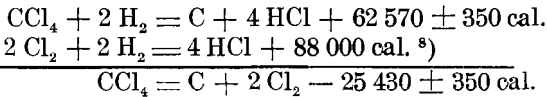
daraus errechnen. Der Versuch 1 ist mit dem ersten, die Versuche 2—6 sind mit dem erneuerten Reaktionsgefäß gemacht.

Die Versuche 4—6 verliefen in bezug auf die Reaktion zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Wasserstoff unvollständig. In der zweiten Spalte stellt die eingeklammerte Zahl die angewandte Menge Tetrachlorkohlenstoff und die nicht eingeklammerte Zahl die wirklich umgesetzte Menge dar.

Mittelt man über die Endwerte aller Versuche, indem man die aus unvollständigen Explosionen erhaltenen mit halbem Gewicht einsetzt, so ergibt sich als wahrscheinlichster Wert 62 570 cal. und auf Grund der maximalen

Schwankungsbreite der vollständigen Explosionen läßt sich die Genauigkeit auf ± 350 cal. abschätzen.

Um die Bildungswärme des Tetrachlorkohlenstoffs daraus zu berechnen, muß die Bildungswärme des Chlorwasserstoffs, die infolge der Chlorknallgaseichung des Calorimeters schon proportional in die erhaltenen Werte eingegangen ist, noch einmal additiv eingeführt werden. Dies geschieht nach dem folgenden Schema:



Man erhält so für die Bildungswärme des Tetrachlorkohlenstoffs bei 20° 25 430 \pm 350 cal. vorbehaltlich der Unsicherheit in der Bestimmung der Bildungswärme des Chlorwasserstoffes.

Die wichtigste Fehlerquelle bei den Versuchen entstand bei der Messung der Temperaturerhöhung infolge der unvermeidlichen Gänge der Temperatur vor und nach der Reaktion. Ganz geringe Fehler mögen auch dadurch entstanden sein, daß die bei der Chlorknallgaseichung erzeugte Wärmemenge im Durchschnitt nur etwas mehr als halb so groß war als der bei den Explosionen mit Tetrachlorkohlenstoff erhaltene Effekt, ein Unterschied, der sich nicht vermeiden ließ, weil der brisante Charakter der Chlorknallgasexplosion konzentriertere Gasfüllungen ausschloß.

c. Die Existenzbedingungen des Tetrachlorkohlenstoffs und Versuche zur Einstellung von Gleichgewichten.

Auf Grund des gefundenen Wertes der Bildungswärme müssen Temperaturen von einigen hundert Grad der Bildung von Tetrachlorkohlenstoff aus den Elementen sehr günstig sein. Die Gleichgewichtslage bei 600° absolut soll aus der Nernstschen Näherungsformel

$$\log Kp = -\frac{Q}{4,571 T} + \sum \nu \, 1,75 \log T + \sum \nu C$$

berechnet werden. Hierzu ist es nötig, außer der Reaktionswärme noch die chemischen Konstanten zu kennen. Die konventionellen chemischen Konstanten des Chlors und des Tetrachlorkohlenstoffs sind nach der Tabelle von Nernst⁹⁾ mit übereinstimmend 3,1 einzusetzen, wobei der Wert für Chlor durch experimentell bestätigte Gleichgewichtsberechnungen gestützt erscheint. Der Wert für Tetrachlorkohlenstoff ergibt sich aus der Analogie mit Chloroform sowie aus der durch die Formel von Cederberg¹⁰⁾

⁹⁾ J. Thomson gibt für diesen Wert keine Fehlergrenze an.

⁹⁾ W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes. Halle 1924, S. 112.

¹⁰⁾ J. W. Cederberg, Thermodynamische Berechnung chemischer Affinitäten. Upsala 1916.

Tabelle 2.

	p mm	10 ⁻⁵ Mol				Effekt		10 ⁻⁵ Mol Cl ₂ als AgCl	Korrektur		Effekt korrigiert	Wärmetönung
		CCl ₄	Cl ₂	H ₂	AgN ₃	cm	cal.		H ₂ + Cl ₂	AgN ₃		
1. *)	288,5	69,35	47,35	366,20	18,68	29,73	7,292	1,79	2,005	0,988	4,299	61 990
2.	287,5	84,92	54,49	350,69	26,68	29,78	9,041	2,58	2,284	1,409	5,348	62 980
3.	286,0	76,75	48,45	347,50	20,68	26,02	7,899	1,95	2,046	1,099	4,754	61 940
4.	290,0	43,66 (73,63)	56,77	368,60	25,35	21,47	6,518	2,42	2,391	1,345	2,784	63 779
5.	289,6	43,22 (84,93)	45,86	373,00	20,01	24,10	5,911	1,91	1,934	1,060	2,917	62 980
6.	272,0	33,72 (84,64)	53,90	322,90	20,01	22,25	5,458	1,91	2,288	1,060	2,110	62 550

*) Allein dieser Versuch wurde mit dem ersten Reaktionsgefäß (1 cal. = 4,077 cm) gemacht.

$$C = 1,7 \log \pi_0$$

vorgeschriebenen Reihenfolge der chemischen Konstanten verschiedener Stoffe nach den Logarithmen ihrer kritischen Drucke.

Die Einsetzung dieser Werte in die Nernstsche Formel

$$\log Kp = -\frac{25430}{2743} + 1,75 \cdot 2,8 + 3,1 = -1,3 = \log \frac{p^{\text{Cl}_2}}{P_{\text{CCl}_4}}$$

ergibt für $T = 600^\circ$, daß von dem vorhandenen Chlor 80 % vom Kohlenstoff gebunden werden müssen.

Es wurden nun Versuche gemacht, die Einstellung der thermodynamischen Gleichgewichte bei höheren Temperaturen wirklich zu erhalten, und zwar sowohl von der Seite der Bildung wie von der Seite der Zersetzung her.

Bei den Versuchen, Kohle mit Chlor reagieren zu lassen, mußte beachtet werden, daß bei höheren Temperaturen die Affinität des Chlors zu dem Silicium in den Gefäßwänden größer ist als die Affinität zur Kohle.

Bei der ersten Anordnung wurde daher in einem gekühlten Glasgefäß ein Graphitstäbchen, das sich in einer Chloratmosphäre befand, durch Kohlezuleitungen elektrisch geheizt. Eine etwaige Reaktion zwischen Kohle und Chlor hätte durch Druckmessungen nach erfolgtem Stromdurchgang ziemlich genau verfolgt werden können. Es konnte aber nicht die geringste Tetrabildung nachgewiesen werden, wenn das Graphitstäbchen bis zu 48 Stunden auf etwa 500° erhitzt wurde und auch nicht, wenn es auf heller Hochglut 24 Stunden in der Chloratmosphäre gehalten wurde.

Dieses negative Ergebnis konnte dadurch verursacht sein, daß die Oberfläche der Kohle im Hinblick auf die möglicherweise sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit zu klein war. Deshalb wurden Versuche mit aktiver Kohle gemacht. Zylindrische Gefäße aus Borsilicatglas wurden mit aktiver Kohle gefüllt, die zur Reinigung einige Stunden lang im Chlorstrom auf 300° erhitzt worden war. Nach der Abkühlung wurden die Gefäße mit einer Chlorfüllung von Atmosphärendruck zugeschmolzen und nun im Schmelzofen acht Stunden lang auf 250° , 300° und 325° erhitzt. Auch hierbei ließ sich keine Bildung von Tetra nachweisen, aber auch keine irgend erhebliche Bildung von Siliciumtetrachlorid, welche hätte stören können.

Es schien noch zweckmäßig, Versuche mit größeren Chlormengen anzustellen, indem man die Kohle längere Zeit in strömendem Gase hielt. Ein Chlorstrom wurde durch eine, im elektrischen Ofen erhitzte, mit aktiver Kohle beschickte Glasbirne geleitet. Die ausströmenden Gase wurden in einem Gefäß mit Natronlauge restlos aufgefangen und dadurch analysiert, daß die gesamte Gewichtszunahme die Summe von Chlor und etwaigem Tetra ergab, während der letztere, durch einen Wasserstoffstrom hinausgetrieben und mit erhitztem Platinschwamm in leicht bestimmbarer Chlorwasserstoff übergeführt wurde. Die Kohle wurde durch Erhitzen auf 300° und 36 Stunden langes Durchleiten eines Chlorstromes gereinigt. Danach zeigte sich bei weiterem Hindurchleiten keine merkliche Bildung von Siliciumtetrachlorid, so daß bei den Hauptversuchen, bei denen eine Temperatur von 290° nicht überschritten wurde, keine Störungen durch diese Substanz eintreten konnten, welche die Bildung von Tetrachlorkohlenstoff hätten vortäuschen können. Tatsächlich war nach einstündiger Versuchsdauer niemals irgendwelche Bindung von Chlor, weder an Silicium noch an Kohlenstoff nachzuweisen, obgleich die Temperaturen zwischen 150° und 285° und die Strömungsgeschwindigkeiten des Chlors um den Faktor 4 variiert wurden.

Diese merkwürdige Reaktionsträgheit des Systems

Kohlenstoff-Chlor steht im Einklang mit Befunden von Stock¹¹⁾ und Wustrow, wonach auch die Bildung von Tetrachlorkohlenstoff und Kohlendioxyd aus Kohlenoxychlorid nicht annähernd in dem Maße erfolgt, wie die thermodynamische Rechnung es erwarten läßt.

Schließlich wurden noch Versuche gemacht, um die Einstellung des Gleichgewichtes von der Seite der Zersetzung des Tetradampfes her zu erreichen. Zu diesem Zwecke wurde der Dampf durch ein mit aktiver Kohle gefülltes Reaktionsgefäß, das im elektrischen Ofen erhitzt wurde, mit verschiedener Geschwindigkeit geleitet. Er trat dabei durch auswechselbare Capillaren in das Reaktionsgefäß ein, das aus starkwandigem Glase bestand und 22 cm lang und 2 cm weit war. Nach dem Durchströmen wurde das Gas in Jodkaliumlösung aufgefangen, die das Chlor absorbierte und den unzersetzten Tetra kondensierte. Das Gefäß wurde vor und nach dem Versuche gewogen. In Vorversuchen zeigte es sich, daß allerdings bei Temperatursteigerungen von 300° bis auf 550° die Zersetzung stark zunahm, was offenbar mit der Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zusammenhing.

Der Versuch, eine wirkliche Gleichgewichtseinstellung zu erreichen, wurde nun bei 400° angestellt; seine Ergebnisse sind in Tabelle 3 enthalten. In der zweiten

Tabelle 3.

Nr.	Zer- setzungs- dauer Min.	Strömungs- geschwin- digkeit l/Std.	Gewichts- zunahme d. Gefäßes g	Zersetzung CCl ₄ g	Verweil- zeit	Zersetzung o/o
1	10	$\frac{1}{2}$	0,502	0,00948	19,55	1,86
2	10	1	1,207	0,01909	8,15	1,56
3	30	$1\frac{1}{2}$	5,075	0,07375	5,83	1,43
4	10	2	2,132	0,0291	4,63	1,35
5	10	2	2,112	0,0285	4,67	1,33
6	10	$2\frac{1}{2}$	2,731	0,0328	3,62	1,19
7	10	3	3,144	0,0365	3,14	1,15
8	10	$4\frac{1}{4}$	4,609	0,0499	2,15	1,07
9	10	5	5,308	0,0558	1,86	1,04
10	10	$5\frac{1}{2}$	6,073	0,0635	1,63	1,06
11	10	$6\frac{1}{2}$	7,125	0,0701	1,39	0,97

Spalte sind die Versuchsdauern und in der dritten Spalte die Strömungsgeschwindigkeiten angegeben. In der vorletzten Spalte ist als relative Verweilzeit der Quotient aus der Versuchsdauer in Minuten und angewandtem Tetra in Gramm eingetragen. Stellt man das Versuchsergebnis als Kurve dar, indem man die Verweilzeit als Abszisse und den Zersetzungsgrad in Prozenten als Ordinate einträgt, so erhält man Fig. 2 (s. S. 880).

Die Beobachtungen lassen sich nur mit erheblicher Unsicherheit extrapolieren, entsprechend der langsamen Gleichgewichtseinstellung¹²⁾ bei strömenden Gasen¹³⁾ und auch wegen der verhältnismäßig wenig zahlreichen Versuche mit hohen Verweilzeiten. Aber sicher ist kein höherer Wert als etwa 4 % mit ihnen verträglich. Aus der Näherungsformel des Nernstschen Wärmesatzes ergeben sich dagegen für 400° 48 % Zersetzung. Die Differenz ist derart, daß sie auch nicht durch den Charakter der Näherungsformel erklärt werden kann und enthält die Feststellung, daß auch der Zerfall des Tetra genau so wie seine Synthese Reaktionshemmungen unterliegt, die die Gleichgewichtseinstellung verhindern.

Es ist allerdings bekannt, daß Tetra bei höheren Temperaturen Chlorderivate von Äthan und Äthylen liefert (A begg, Anorgan. Chem. III, 2, S. 115) und bei den

¹¹⁾ Stock und Wustrow, Z. anorg. Ch. 147, 245 [1925].

¹²⁾ M. Bodenstein und Wolgast, Z. phys. Ch. 61, 422 [1908].

¹³⁾ M. Bodenstein und Dunant, Z. phys. Ch. 61, 437 [1908].

Zersetzungsversuchen und auch bei den Bildungsversuchen konnten gelegentlich einzelne Kristalle von Hexachloräthan beobachtet werden. Aber diese Verbindungen mit mehreren Kohlenstoffatomen sind natürlich noch weniger stabil als das Methanderivat: im Gleichgewicht haben sie praktisch gar keine Existenzberechtigung. Wenn also Tetra sich zunächst in der Richtung



zersetzt, so kann das nur eine Etappe auf dem Wege zum

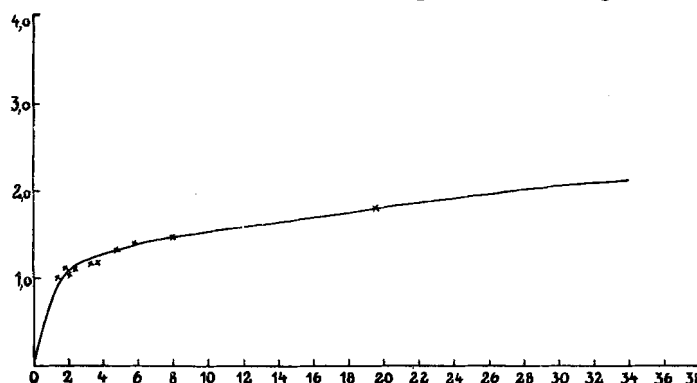


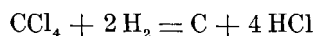
Fig. 2.

vollständigen Zerfall sein, und es kann für die Gleichgewichtsbetrachtungen ebenso vernachlässigt werden wie für die Beurteilung der hier beschriebenen Versuche.

Die Untersuchung der Bildung und des Zerfalls von Tetrachlorkohlenstoff führt übereinstimmend zu der Feststellung, daß die Reaktionsfähigkeit in dem System Kohlenstoff-Chlor durch besonders starke Hemmungen beeinträchtigt ist.

Zusammenfassung.

1. Die Reaktion



verläuft explosiv vollständig, wenn man sie mit Silberacid initiiert und durch den Zusatz geringer Menge von Chlorknallgas dem Erlöschen der Explosion vorbeugt.

2. Mit Hilfe der genannten Reaktion wurde die Bildungswärme des Tetrachlorkohlenstoffs zu $25\,430 \pm 350$ cal. bestimmt, vorbehaltlich der Unsicherheit in der Bestimmung der Bildungswärme des Chlorwasserstoffs durch J. T h o m s e n.

3. Die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts in dem System Kohlenstoff-Chlor ist bei $400\text{--}500^\circ$ sowohl von seiten der Bildung des Tetrachlorkohlenstoffs her, wie von seiten seiner Zersetzung so starken Reaktionshemmungen unterworfen, daß sie praktisch nicht zu verwirklichen ist. [A. 104.]

Die Assimilierbarkeit des Stickstoffs der Nährstoffe durch die Hefe beim Luftheferverfahren.

Von Dr. H. CLAASSEN, Dormagen.

(Eingeg. 12. Mai 1926.)

In dem ersten Teil dieser Abhandlung*) ist ausgeführt, daß die stickstoffhaltigen Stoffe, welche bei der ersten oder Hauptvergärung in größeren Mengen von der Hefe aufgenommen werden, als völlig assimilierbar anzusehen sind, da die hier noch nicht assimilierten Mengen bei weiteren Vergärungen unter Zusatz neuer Mengen von Zucker und anderer nicht stickstoffhaltiger Stoffe assimiliert werden. Um diese völlige Assimilation nachzuweisen, müssen allerdings für jeden Stoff die gün-

stigsten Bedingungen gesucht werden, die bei meinen Versuchen nur bei der Vergärung mit Ammoniumsulfat und Asparaginsäure, nicht aber mit Asparagin und Harnstoff getroffen waren. Diese günstigsten Bedingungen hängen sowohl von der Menge des angewendeten stickstoffhaltigen Stoffes und von der Konzentration seiner Lösung ab, als auch von der Acidität der Nährlösung während des Verlaufs der Gärung, der Stärke der Lüftung, der Regelung der Temperaturen usw. und selbstverständlich auch von der Gärkraft der Stellhefe. Diese war sehr wenig verschieden, da die Stellhefe für meine Versuche unmittelbar dem Betriebe entnommen und dort mit gleichmäßiger Gärkraft hergestellt wurde. Einige Versuche sollen hier als Beispiele für den Einfluß verschiedener Versuchsausführungen angeführt werden.

Von dem Stickstoff des Ammoniumsulfats wurden bei der Hauptgärung bereits 90,5% in der Hefe ausgenutzt, wenn die Acidität der Nährlösung zu Anfang und während der Gärung niedrig gehalten wurde, während bei dem früher angeführten Versuch mit höherer Acidität der Lösung nur 76,6% in der Hefe gefunden wurden.

Von dem Stickstoff der Asparaginsäure wurden bei dem früheren Versuch mit einer Lösung von 0,79 Teilen Stickstoff auf 100 Teile Zucker bei der Hauptgärung bereits 88,8% in der Hefe ausgenutzt, bei einer anderen Hauptgärung mit 1,5 Teilen Stickstoff auf 100 Teile Zucker aber nur 51,8%. Es wirkt also die höhere Konzentration der Asparaginsäurenährlösung hemmend auf die Assimilation.

Der Stickstoff des Asparagins wurde bei dem früheren Versuch in saurer Lösung bei der Hauptgärung nur zu 39,2% aufgenommen, dagegen bei einer anderen Gärung in fast neutraler Lösung zu 85,5%. Hier spielt die Reaktion der Nährlösung eine große Rolle.

Beim Harnstoff wirkt, wie bei der Asparaginsäure, die Konzentration der Lösung wesentlich auf die Schnelligkeit der Assimilation ein. Während bei dem in Teil I angeführten Versuch bei der Hauptvergärung unter Anwendung von 10 g Harnstoff in ungefähr 5 l Nährlösung nur 16% von der Hefe aufgenommen wurden, ergab ein anderer Versuch unter Anwendung von nur 3,2 g Harnstoff in 5 l Nährlösung eine Aufnahme von 49% bei der Hauptvergärung. Es ergab sich aber auch hier, daß die Hefe in einer Harnstoffnährlösung nicht besonders freudig wächst, obwohl sie ihn schließlich wohl völlig assimiliert.

Diese Wirkung äußerer Umstände auf die Assimilation der stickstoffhaltigen Einzelstoffe tritt natürlich auch bei allen Rohstoffen ein, die ein Gemisch von stickstoffhaltigen Nährstoffen enthalten, besonders auch bei der Herstellung von Hefe aus Melasse, die wohl von allen Rohstoffen die größte Zahl von verschiedenen stickstoffhaltigen Stoffen enthält; gerade bei der Melasse sind daher alle durch Versuche gefundenen Assimilationszahlen für Stickstoff als Mindestzahlen anzusehen.

Versuche über die Assimilation des Stickstoffs in der Melasse der Rübenzuckerfabriken und deren Wert als Rohstoff für die Hefeherstellung.

In neuerer Zeit bildet die Melasse der Rübenzuckerfabriken den hauptsächlichsten Nährstoff bei der Herstellung der Hefe nach dem Luftheferverfahren. Vor dem Kriege wurden in den deutschen Hefefabriken fast nur Getreide, Malz, Malzkeime, Kartoffeln usw. als Nährstoffe verwendet, während die Melasse, wenn sie überhaupt benutzt wurde, nur in kleinen Mengen genommen wurde. Erst während des Krieges erkannten die deutschen Hefefabriken den hohen Wert der Melasse für ihre Fabrika-

*) Vgl. Z. ang. Ch. 39, 443 [1926].