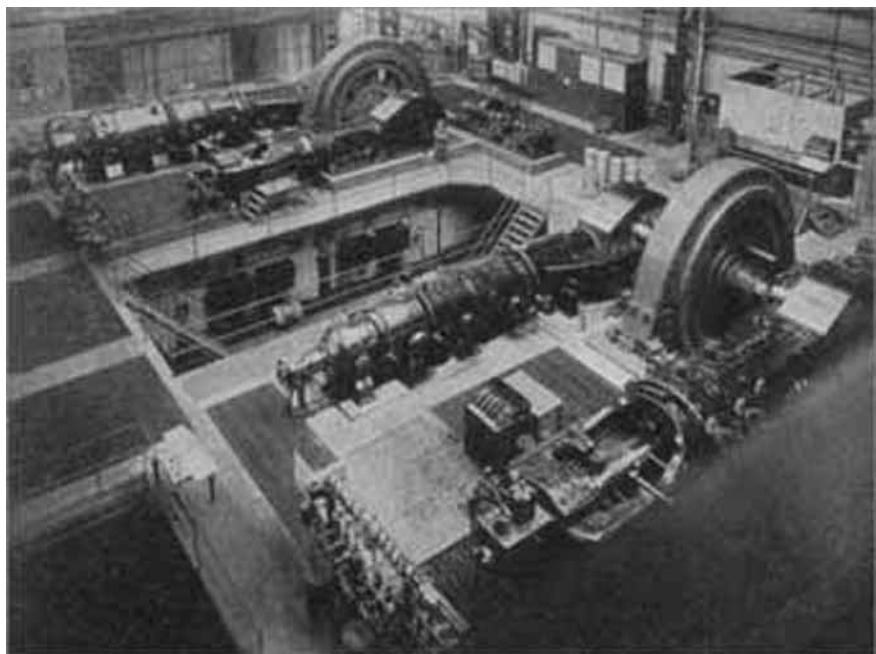
Werk Ougrée. Katalysierblockhaus für 25 t NH₃ pro Tag.Werk Ougrée. Hyperkompressoren, 4000 m³ N + H₂-Gemisch stündlich verarbeitend.

wärme ist. Dies muß notwendigerweise so sein, weil keine andere Art der Wärmeabführung vorgesehen ist.

Die in allen Fällen stattfindende Abführung der ganzen Reaktionswärme — abgesehen von den geringen Verlusten — als fühlbare Wärme der herausgehenden Gase bildet daher ein wesentliches Merkmal meines Verfahrens, so daß diese Erwärmung der eintretenden Gase, welche bisher nur dazu diente, ihre Reaktion zu ermöglichen, ein ideales Mittel geworden ist, um sich der Reaktionswärme zu entledigen.

Ich gebe hier die Ansicht einer Katalysatorgruppe des Werkes Ougrée in Belgien, die 25 t NH₃ täglich liefert und nach diesen Grundzügen unter einer etwas abgeänderten Ausführungsform arbeitet, welche die Verwendung gewöhnlichen Stahls ermöglicht. Die Ausbildung dieser Katalysatorgruppe verdanke ich besonders meinen Mitarbeitern Schideler, Lantz, Etienne, Parer. Der zugehörige Hyperkompressor ist gleichfalls abgebildet. Jetzt schon wird die Ausführung von Einheitsanlagen für 50 t täglich in Aussicht genommen.

Für das gesamte Claudeverfahren einschließlich der Herstellung von Wasserstoff, Stickstoff und der Ammoniaksynthese selbst ist der Energieverbrauch im allgemeinen niedriger als 2,5 kWh je Kilogramm wasserfreien Ammoniak. Den gegenwärtigen Rekord hat das Werk Ignatz in der Tschechoslowakei mit 2,1 kWh je Kilogramm.

Die schnell wachsende Produktion der Werke, welche meine Verfahren in den verschiedenen Ländern der Welt fast überall mit Koksofen ausführen, überschreitet gegenwärtig 100 000 t Stickstoff im Jahre. Von diesen 100 000 t werden 18 000 t von dem Werke Castrop-Rauxel der Gewerkschaft Viktor geliefert.

[A. 49.]

Der thermische Zerfall von Tetrachlorkohlenstoff.

Von Prof. Dr. MAX BODENSTEIN und Priv.-Doz. Dr. PAUL GÜNTHER, nach Versuchen von K. NAGAI,
Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.
(Eingeg. 31. März 1930.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß die chemischen Gleichgewichte zwischen Kohlenstoff und Chlor sich nicht bis zu denjenigen Konzentrationen von Tetrachlorkohlenstoff einstellen, die thermodynamisch gefordert werden. Während aus der damals bestimmten Bildungswärme von Tetrachlorkohlenstoff (25 430 cal) sich bei Temperaturen zwischen 150 und 500° erheb-

liche Gleichgewichtskonzentrationen von Tetrachlorkohlenstoff errechnen, konnte die Bildung dieses Stoffes aus den Elementen trotz weitgehender Variation der Versuchsanordnung überhaupt nicht nachgewiesen werden. Bei dem Versuch, das Gleichgewicht von der anderen Seite durch Zersetzung von Tetrachlorkohlenstoff zu erhalten, wurde allerdings ein Zerfall beobachtet, aber die Reaktion kam hier weit vor der Erreichung der gleichgewichtsmäßigen Grenze des Zerfalls zum Stillstand. Während bei 400° nach der Nähe-

¹⁾ Max Bodenstein, P. Günther u. F. Hoffmeister, Ztschr. angew. Chem. 39, 875 [1926].

rungsumformel des Nernstschen Wärmesatzes 48% der Verbindung zersetzt sein sollten, konnte man bei der Extrapolation auf eine unendlich lange Versuchszeit höchstens 4% Zersetzung annehmen. Da dieser Versuch aber nur bei einer einzigen Temperatur und mit verhältnismäßig wenigen Einzelbeobachtungen ange stellt worden war, so erschien es bei der Merkwürdigkeit dieses Befundes zweckmäßig, ihn unter verbesserten Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen und mit zahlreicheren Einzelbeobachtungen zur Sicherung der Extrapolation zu wiederholen.

Die Versuche wurden ganz ähnlich wie in der früheren Arbeit in der Weise ausgeführt, daß Tetrachlorkohlenstoffdampf durch ein mit aktiver Kohle beschicktes Quarzrohr in sehr langsamem Strom geleitet wurde, dessen Temperatur von 400—500° verändert wurde. Die Strömungsgeschwindigkeiten waren meistens sehr viel langsamer als bei den früheren Versuchen, so daß die Möglichkeit zur Einstellung des Zersetzungsgleichgewichtes optimal gegeben war.

Zur Erzeugung des Dampfstromes wurde Tetrachlorkohlenstoff in einen Thermostaten abgesotzen. Zur Bestimmung des Zersetzunggrades wurden Chlor und Tetrachlorkohlenstoff in einem gewogenen Gefäß über Jodkaliumlösung kondensiert, wobei die Gewichtszunahme die Summe der beiden, eine Titration das Chlor allein ergab.

Das Gefäß für die siedende Flüssigkeit hieß etwa 350 cm³, seinen Ausgang bildete eine 0,03 cm weite und 20 cm lange Capillare, die durch eine besondere Wicklung auf 200° geheizt wurde. Die Enge dieses Auslasses bedingte eine Erwärmung der Flüssigkeit erheblich über den normalen Siedepunkt und erlaubte, durch passende Einstellung dieser Temperatur Dampfströme verschiedener, jedesmal sehr konstanter Geschwindigkeit zu erzeugen.

Der Reaktionsraum, in den der Dampf eintrat, war etwa 220 cm³ groß und mit etwa 200 g aktiver Kohle gefüllt. An ihm schloß sich zunächst ein kleines, auf 80—90° gehaltenes und mit Quarzwolle gefülltes Gefäßchen an, in dem sich die schwer flüchtigen Nebenprodukte der Zersetzung, anscheinend besonders C₆Cl₆, kondensierten, deren Menge übrigens stets ganz unerheblich war. Erst hinter ihm trat die Dampfmischung in das durch einen Schliff angesetzte Gefäß für die endgültige Kondensation, eine Ente von etwa 15 cm³ Inhalt mit etwa 5 cm³ Jodkaliumlösung, die bei 0° gehalten wurde.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In der ersten Spalte sind die Versuchstemperaturen, in der zweiten die Verweilzeiten, d. h. die Zeit in Minuten, in welcher 1 g Tetrachlorkohlenstoffdampf den Reaktionsraum passiert hat, zusammengestellt. Diese sind berechnet ohne Rücksicht auf die Raumbeanspruchung der Kohle. Sie sind daher in Wahrheit kleiner als hier angegeben, doch ist das ohne Bedeutung, da ja nur ihre relativen Werte interessieren. Die dritte Spalte enthält die Zersetzungssätze, und zwar die beobachteten und die, welche auf unendlich lange Verweilzeit extrapoliert sind, was hier mit ziemlicher Sicherheit ausführbar ist. Je nach der Temperatur ist die Reaktion nach 15—60 min Verweilzeit beendet. In den folgenden Spalten der Tabelle sind die aus den extrapolierten Zersetzungsgrenzen errechneten Gleichgewichtskonstanten K_p und weiterhin die aus diesen scheinbaren Gleichgewichtslagen zurückberechneten Bildungswärmen von Tetrachlorkohlenstoff zusammengestellt. Die Bildungswärmen sind sowohl nach der Näherungsformel des Nernstschen Theorems wie auch aus der Reaktionsisochore berechnet. Eine letzte Spalte endlich enthält die aus der gemessenen Bildungswärme (25 430 cal) nach der Näherungsgleichung des Nernstschen Wärmesatzes berechneten Gleichgewichtswerte der Dissoziation.

Die Beobachtungen zeigen mit aller Deutlichkeit, daß die Reaktion nicht bis zur Erreichung des Gleichgewichts führt, und zwar um so weniger, je niedriger die Temperatur ist. Die nach der Näherungsformel des Nernstschen Wärmesatzes aus den beobachteten Zersetzungsgrenzen berechneten Wärmeförderungen sind größer als die gemessenen, und ebenso sind die aus der richtigen

Temperatur °	Verweilzeit in min	Zersetzung in %	log K _p	U(Näherungsformel) cal	$\frac{U}{d\ln K_p} = \frac{U}{Rt^2}$	log K _p (Näherungsformel)
417	5,6 5,6 5,6 10,6 10,8 11,0 11,1 14,0 15,2 26,2	2,8 2,8 2,9 3,3 3,5 3,7 3,5 4,04 3,9 4,06				
462	∞ 5,3 5,3 10,4 10,6 11,6 23,1 24,5 28,8	4,06 6,54 6,34 8,96 8,92 8,82 9,55 9,30 9,71	-2,18	32 300		±0,00
477	∞ 5,8 6,0 8,8 19,0 19,9 61,5	10,0 8,22 8,22 9,41 12,27 12,10 13,86	-1,38	31 900	41 400 cal für 440°	+0,54
530	∞ 64,5 75,3 78,5 83,5 85,2	13,9 35,2 35,8 34,6 36,0 36,5	-1,10	31 500	48 000 cal für 470°	+0,68
580	∞ 80,7	36,5 66,7	-0,21 +0,506	30 800 30 000	46 200 cal für 504° 45 100 cal für 555°	+1,25 +1,72

Wärmeförderungen berechneten Zersetzungsgrenzen größer als die beobachteten. Die Differenzen werden mit steigender Temperatur geringer, und entsprechend nähert sich die nach dem zweiten Hauptsatz von einer Temperatur zur anderen berechnete Wärmeförderung mit steigender Temperatur, wenn auch nur recht langsam, dem richtigen Wert, wobei nur die zwischen 417° und 462° berechnete eine Ausnahme macht.

Ein Versuch, diese Abweichungen etwa daraus zu erklären, daß infolge starker Unterschiede in den spezifischen Wärmeln der Reaktionsteilnehmer die Anwendung der Nernstschen Näherungsgleichung mit der bei Zimmertemperatur gemessenen Bildungswärme nicht statthaft sei, ist aussichtslos; solche Unterschiede sind undenkbar, und die Nichtübereinstimmung der nach dem zweiten und dritten Hauptsatz berechneten U-Werte zeigt schon, daß die Unterlagen für diese Rechnungen unbrauchbar sind.

Die Zersetzung macht unzweifelhaft halt, bevor das Gleichgewicht erreicht ist.

Die Ursache für diese Reaktionshemmung ist schwer aufzuklären, doch steht sie unter den Reaktionen gasförmiger Kohlenstoffverbindungen nicht vereinzelt da, worauf in der früheren Arbeit schon hingewiesen wurde. Die Reaktion erfolgt durch Kontakt an der aktiven Kohle, also durch heterogene Katalyse, und durch eine Vergiftung des Katalysators wird das Erlöschen der Reaktion wahrscheinlich herbeigeführt. Der Kohlekatalysator wird

sehr bald nach Reaktionsbeginn durch die Ablagerung der aus dem Tetrachlorkohlenstoff entstandenen Kohle oberflächlich verändert, und es ist zwar keine Erklärung, aber immerhin bemerkenswert, daß G. Tammann²⁾ eine besondere physikalische Beschaffenheit der aus Tetrachlorkohlenstoff abgeschiedenen festen Kohle gefunden hat. Während die Dichte der amorphen Kohle sonst höchstens 1,8 beträgt, hat die aus Tetrachlorkohlenstoff abgeschiedene Kohle die abnorme Dichte von 2,3 bis 2,5. Das verschieden starke Versagen des Katalysators bei den verschiedenen hohen Temperaturen ist vielleicht dahin zu deuten, daß die aktive Oberfläche durch die Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff- und Chlormolekülen unwirksam gemacht wird, und daß diese Adsorption bei hohen Temperaturen schwächer ist.

Zum Schluß noch ein Wort zu den als Nebenprodukten der Zersetzung auch diesmal wieder auftretenden

²⁾ G. Tammann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 115, 145 [1921].

festen Chlorkohlenstoffverbindungen, die sich in der kleinen Kondensationskugel absetzen. Ihre Menge war wieder so gering, daß sie für die Frage der Gleichgewichtseinstellung völlig belanglos ist. Es handelte sich sicher nicht um einen chemisch einheitlichen Körper. Nach dem Umkristallisieren verloren sie den anfänglich recht starken Camphergeruch und zeigten einen Schmelzpunkt von 220°, der dem des Hexachlorbenzols naheliegt.

Zusammenfassung.

Tetrachlorkohlenstoff wurde durch Überleiten über aktive Kohle zwischen 400° und 580° zersetzt. Die auf unendlich langsame Strömungsgeschwindigkeit extrapolierten Endwerte der Zersetzung bleiben bei den tieferen Temperaturen wesentlich hinter der Gleichgewichtslage zurück, wie sie sich aus der Bildungswärme des Tetrachlorkohlenstoffs nach der Nernstischen Näherungsformel berechnet. Bei den höheren Temperaturen nähert sich die beobachtete Zersetzung dem theoretischen Wert, ohne ihn indes jemals vollständig zu erreichen.

[A. 48.]

Über den Umsatz von Ammoniumcarbonat mit alkoholischen Kaliumchloridlösungen.

Von Dr. ALFRED STERN,

Institut für Chemische Technik, Technische Hochschule Karlsruhe in Baden.

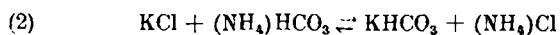
(Eingeg. 12. Februar 1930.)

Die Darstellung von Soda geschieht heute fast ausschließlich nach dem Ammoniaksodaprozeß. Bei der Grundreaktion dieses Verfahrens

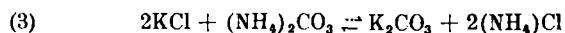


handelt es sich um ein Gleichgewicht, dessen endgültige Einstellung von den Löslichkeitsverhältnissen der vier Salze abhängt. Die Löslichkeit der Salze wird durch Änderung der Temperatur und der Mengenverhältnisse beeinflußt. Durch zahlreiche Versuche ist gezeigt worden, daß die beste Umsetzungstemperatur +30° ist. Der Einfluß der Temperatur ist so beträchtlich, daß eine Änderung um 10° die Ausbeute an Natriumbicarbonat schon sehr stark verringert.

Diese Grundreaktion des Solvayprozesses läßt sich bekanntlich nicht auf die Darstellung von Pottasche übertragen, da die Löslichkeitsverhältnisse hierfür sehr ungünstig liegen. In dem System



bzw. in dem System



verlaufen die Reaktionen stets von rechts nach links, d. h. bei der Einwirkung von Kaliumchlorid auf Ammoniumbicarbonat oder Ammoniumcarbonat erhält man praktisch nie Kaliumbicarbonat oder Kaliumcarbonat. Der Gedanke einer Übertragung des Solvayverfahrens auf die Erzeugung von Pottasche ist also nicht ausführbar, wenn man als Lösungsmittel Wasser anwendet. Ich habe mir deshalb die Aufgabe gestellt, ein Lösungsmittel für die vier Salze zu finden, das die Übertragung des Ammoniaksodaprozesses auf die Erzeugung von Pottasche zuläßt, d. h. gestattet, die oben erwähnte Reaktion von links nach rechts verlaufen zu lassen. Es gelingt das in Alkohol, allerdings unter Verwendung sehr großer Flüssigkeitsmengen.

Auf den ersten Blick scheint ein Umsatz zwar nicht möglich zu sein, denn es ist bekannt, daß sowohl $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ als auch $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ durch Alkohol zersetzt werden. Die Zersetzung des Ammoniumbicarbonates geht in der Tat sehr rasch vor sich, das Ammonium-

carbonat ist aber so beständig, daß die Reaktion bei Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel doch durchführbar ist. Die Reaktion wurde deshalb in alkoholischen Lösungen verschiedener Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Mengenverhältnisse der aufeinander einwirkenden Salze, die bei der Reaktion sicher eine ebenso große Rolle spielen werden, wie beim Ammoniakprozeß wurden zunächst nicht verändert. Ich arbeitete mit den der Gleichung zugrunde liegenden Mengenverhältnissen. Über Versuche bei veränderten Mengenverhältnissen wird später berichtet werden. Das Material bestand in Kaliumchlorid p. A., sowie Ammoniumcarbonat p. A. und in Alkohol. Die Apparatur (Abb. 1) gestattet, das bei den verschiedenen Temperaturen ausgefallene Salzgemisch durch ein Filter abzu saugen, das dieselbe Temperatur wie das Gemisch besitzt. A stellt das Reaktionsgefäß dar, das an seinem Boden mit einem eingeschliffenen Stöpsel versehen ist.

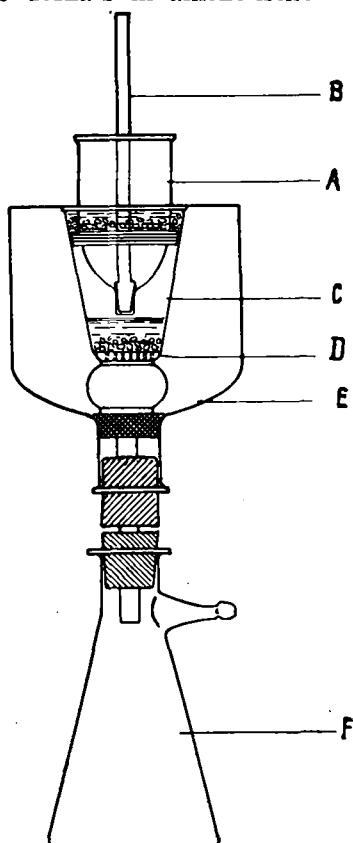


Abb. 1.

Es steckt, durch einen Gummiring abgeschlossen, in dem Trichter C, der bei D eine eingeschliffene, abnehmbare Filterplatte trägt und, durch Gummistopfen abgeschlossen, in die Saugflasche F mündet. Durch Einbringen von Eis und Wasser, bzw. Eis und Kochsalz in die abgesprengte Flasche E kann die Filtervorrichtung auf die Temperatur des Reaktionsgemisches gebracht werden.