

# Das System Eisenchlorid-Wasser bei höherer Temperatur

---

Von der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule  
in Zürich  
zur Erlangung der  
**Würde eines Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigte  
Promotionsarbeit  
vorgelegt von  
**Ernst Stirnemann**  
aus Gränichen

Referent: Herr Prof. Dr. E. Baur  
Korreferent: Herr Prof. Dr. P. Niggli

No. 411.

---

b. Für  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ -Gas erhalten wir, indem wir  $C_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}$  mit Hilfe der Näherungsformel aus der Sublimationskurve berechnen zu 8,4,

$$\begin{aligned} \log K_2 \quad \text{berechnet} &= -3,0 \\ T &= 547 \end{aligned}$$

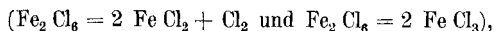
$$\begin{aligned} \log K_2 \quad \text{gefunden} &= -2,4 \\ T &= 547 \end{aligned}$$

Auf analoge Weise erhält man für die Reaktion 1

$$\begin{aligned} \log K_1 \quad \text{berechnet} &= -6,8 \\ T &= 547 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log K_1 \quad \text{gefunden} &= -2,5 \\ T &= 547 \end{aligned}$$

Wie man sieht, fallen die experimentellen und die berechneten Werte außerordentlich auseinander. Nur für  $K_2$  ist eine annähernde Übereinstimmung da. Immerhin ist die Methode der Berechnung so grob, daß man wohl keine tiefgehenden Konsequenzen aus ihren Resultaten ziehen darf. Dabei ist  $C_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}$  noch unwahrscheinlich hoch angenommen. Daß es zwar jedenfalls groß ausfallen wird, ist vorauszusehen. Da wir bei  $300^\circ\text{C}$  bereits im Gebiet zweier „Prädissoziationen“ des Eisenchlorides sind



wird seine spezifische Wärme und damit die chemische Konstante jedenfalls einen hohen Wert annehmen.

Berechnet man aber  $C$  mit Hilfe der TROUTON'schen Regel zu  $C = 0,14 \frac{Q_s}{T_s}$ , so wird es bloß  $= 2,5$ , also in normaler Größenordnung. Die Diskrepanz in den Konstanten wird dann noch viel größer.

Immerhin sind im  $T X$ -Diagramm (Fig. 13) die Kurven für die berechneten Konstanten eingetragen. Es zeigt sich dann ein Schnittpunkt der Kurven bei  $545^\circ$ .

### Zusammenfassung.

1. Es wurde das Molekulargewicht des Eisenchloriddampfes zwischen  $250^\circ$  bis  $300^\circ$  geprüft und entsprechend der Formel  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  gefunden. Die Sublimations- und die Siedekurve des Eisenchlorids wurden aufgenommen und damit das unäre System  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  charakterisiert (Fig. 8).

2. Es wurde das Eisenoxychlorid näher untersucht und gefunden, daß sich bei der Reaktion des Eisenchlorids mit Wasser neben Eisenchlorid als Bodenkörper zwischen  $270^{\circ}$  bis  $410^{\circ}$  nur ein Oxychlorid bildet, dessen Eisengehalt der Zusammensetzung  $\text{Fe O Cl}$  entspricht.
3. Es wurde das System  $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$ ,  $\text{Fe O Cl}$ ,  $\text{Fe}_2 \text{O}_3$  charakterisiert durch die Sublimations- und Siedekurve des Eisenchlorids und durch die  $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$ -Dampfdruckkurve über  $\text{Fe O Cl}$  (Fig. 11).
4. Für die Reaktion  $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6 + 2 \text{H}_2 \text{O} = 2 \text{Fe O Cl} + 4 \text{H Cl}$  wurde eine Gleichgewichtskonstante bestimmt, und daraus mit Hilfe der VAN'T HOFF'schen Formel und einiger ermittelten und schon bekannten Wärmetönungen die Gleichgewichtskonstante für die Reaktionen  $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6 + 3 \text{H}_2 \text{O} = \text{Fe}_2 \text{O}_3 + 6 \text{H Cl}$  und  $2 \text{Fe O Cl} + \text{H}_2 \text{O} = \text{Fe}_2 \text{O}_3 + 2 \text{H Cl}$  berechnet (Fig. 12 u. 13).
5. Zum Schluß wurde die NERNST'sche Näherungsformel auf das System angewendet. Doch konnte keine volle Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Gleichgewichtskonstanten erzielt werden.

Die Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. BAUR, möchte ich hier für sein stets förderndes Interesse an meiner Arbeit meinen besten Dank aussprechen. Zu Dank verpflichtet bin ich auch Herrn Prof. Dr. NIGGLI für manche freundliche Beratung.

Zürich, den 20. Februar 1925.

Physikal.-Chem. Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule.