

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

**Über die Wasserstoffgewinnung aus Kohlenoxyd und
Kalkhydrat und die Beschleunigung der
Wassergasreaktion durch Eisen**

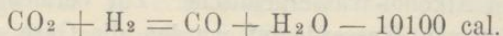
Engels, William Henry

1911

Bestimmung des Wassergasgleichgewichtes

[urn:nbn:de:bsz:31-278992](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-278992)

für die Gleichgewichtskonstante von 1,57, die *Berthelot'sche* Bestimmung der Wärmetönung der Reaktion bei 18° zu



und die sich aus den Versuchen von *Holborn* und *Henning*¹⁾ ergebenden Werte für die spec. Wärmen von Kohlensäure und Wasserdampf. *Haber* findet

$$\log K = -\frac{2170}{T} + 0,979 \log T - \frac{1,082}{10^3} T + \frac{1,734}{10^7} T^2 - 0,02858$$

Die tiefste Temperatur, bei welcher bis jetzt das Wassergasgleichgewicht bestimmt worden ist, ist 686° C, bei welcher Temperatur es *Hahn* noch gelang, mit Hilfe von Platin als Katalysator eine genügend rasche Einstellung des Gleichgewichtes zu erreichen. Da nun nach den in Tabelle VIII wiedergegebenen Versuchen Eisenoxyd selbst bei 400° C noch als ausgezeichneter Katalysator für die Wassergasreaktion erschien, sollte der Versuch gemacht werden, ob sich nicht mit Hilfe von Eisenoxyd die Konstante der Wassergasreaktion auch bei tiefen Temperaturen in Übereinstimmung mit *Habers* Berechnung bestimmen läßt.

Bestimmung des Wassergasgleichgewichtes.

Um sich zu vergewissern, daß bei den Versuchen das Gleichgewicht erreicht wurde, mußte es von beiden Seiten erreicht werden. Ausgehend einmal von einem konstanten Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserdampf, das andere Mal von Kohlensäure und Wasserstoff mußten die bei derselben Temperatur für die Konstante erhaltenen Werte praktisch einander gleich sein.

Ein konstantes Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserdampf wurde wie bei den auf Seite 12 ff beschriebenen Versuchen dadurch hergestellt, daß Kohlenoxyd durch eine mit Wasser halb gefüllte und vermittelt einer konstant siedenden

¹⁾ Ann. d. Phys. (4) 23, 809 (1907).

Flüssigkeit auf konstanter Temperatur gehaltene Waschflasche geleitet wurde. Als Siedeflüssigkeiten dienten Benzol, Alkohol und Alkohol-Wassergemische. Zur Vermeidung einer Kondensation von Wasserdampf wurden die Gase nach dem Verlassen des Thermostaten durch eine von Wasserdampf durchströmte Bleischlange auf 100°C erhitzt.

Einfacher war die Herstellung eines konstanten Gemisches von Kohlensäure und Wasserstoff. Aus einer Kohlensäurebombe wurde die Kohlensäure abgelassen, bis der Druck nur noch etwa 30—35 Atmosphären bei 20°C betrug, wodurch die Anwesenheit von flüssiger Kohlensäure ausgeschlossen war, da bei dieser Temperatur die Kohlensäure unter etwa 58 Atm. Druck siedet. Darauf wurde aus einer Wasserstoffbombe so viel Wasserstoff in die Kohlensäurebombe eingeblasen, bis der Gesamtdruck auf etwa 70 Atm. gestiegen war. Um eine gleichmäßige Durchmischung der Gase zu erreichen, wurde die Bombe während dreier Wochen abwechselnd 24 Stunden in horizontaler und ebenso lange in vertikaler Lage belassen. Bei den Versuchen konnten dann jederzeit mittelst eines Le Rossignol-Ventils beliebige Mengen eines konstanten Gemisches von Kohlensäure und Wasserstoff in die Apparatur geleitet werden.

Als Reaktionsrohr diente ein glasiertes Porzellanrohr von 75 cm Länge und 15 mm lichter Weite. Dasselbe wurde in einem Heraeusofen, der auf einer Länge von 10 cm eine Temperaturkonstanz von 1°C zeigte, auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Die Messung der Temperatur geschah mit einem Platin-Platinrhodium-Thermoelement von 0,5 mm Dicke und 1 m Schenkellänge, dessen Temperaturkurve bestimmt war. Wegen des großen Querschnittes des Elementes konnte von der Messung durch Kompensation abgesehen werden. Das zur Messung der Spannung dienende Millivoltmeter von Siemens und Halske wurde durch Kompensationsmessung gegen ein Normalelement geächt.

Das als Katalysator dienende Eisenoxyd wurde aus Eisenchlorid durch Ausfällen mit Ammoniak in der Hitze, Filtrieren, Auswaschen und Glühen gewonnen. Um es gas-

durchlässig zu machen, wurde es mit fein zerstoßenem Ton gemengt. Dieses Gemenge wurde in die Porzellanröhre auf eine Länge von 10 ccm eingefüllt und an jene Stelle des Ofens gebracht, an welcher die Strecke konstanter Temperatur sich befand. An dem Ende, an welchem das Gasgemisch eingeleitet wurde, wurde das Reaktionsrohr bis zur Oxydschicht frei gelassen, während der Raum zwischen der Oxydschicht und dem anderen Ende der Porzellanröhre mit Kieselguhr ausgefüllt war, um eine Diffusion der reagierenden Gase in die kälteren Teile des Rohres zu erschweren. Die Reaktionsgase wurden mittelst einer glasierten Porzellankapillare von etwa 0,7 mm lichter Weite abgeleitet. Die Kapillare ragte 2 cm in die Eisenoxydschicht hinein, damit aus dem kälteren Teil des Rohres etwa zurückdiffundierende Gase noch eine Schicht Eisenoxyd passieren mußten, bevor sie an die Mündung des Gasentbindungsrohres gelangten. Die Mündung der Kapillare war mit dünnem Asbestpapier lose umwickelt, um zu vermeiden, daß Eisenoxyd in die Kapillare gelangte. Das Thermoelement war durch eine glasierte, dünnwandige Porzellankapillare hindurchgezogen, die sich in der Mittelachse des Reaktionsrohres befand. Die Lötstelle des Elementes lag neben der Mündung des Gasentbindungsrohres.

Außerhalb des Reaktionsrohres war die Gasentbindungskapillare durch einen dicken Gummischlauch mit einem Glasrohr verbunden, an welchem sich ein Dreiweghahn und ein T-Stück mit Hahn befand. Der Dreiweghahn gestattete, vor Beginn einer Bestimmung längere Zeit Gas durch die Apparatur zu leiten, um konstante Bedingungen im Ofen zu erhalten. Das T-Stück mit Hahn diente dazu, am Schlusse jedes Versuchs mit trockener, kohlenstofffreier Luft die Gase durch die Absorptionsgefäße spülen zu können. Sämtliche Teile der Apparatur, die aus dem Ofen herausragten, waren mit wasserdampfdurchströmten Bleischlangen und mit Watte umwickelt, um eine Kondensation des Wasserdampfes zu verhüten, bevor die Gase in das zur Bestimmung des Wassers dienende gewogene Chlorcalciumrohr eintraten. Die Kohlen-

säure wurde in einem Kaliapparat absorbiert und gewogen. Darauf gelang das nunmehr nur noch aus Kohlenoxyd, Wasserstoff und durch das erwähnte T-Stück etwa eingeführter Luft bestehende Restgas in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas, das mit feinem Kupferoxyd gefüllt war, eine Länge von 40 ccm und eine Weite von etwa 20 mm besaß, an den Enden kapillar ausgezogen war und in einem kurzen Gasofen auf Dunkelrotglut erhitzt wurde. Kohlenoxyd und Wasserstoff mußten dabei zu Kohlensäure und Wasserdampf verbrennen und konnten dann wie üblich in einem Chlorcalcium- und Kaliapparat absorbiert und gewogen werden.

Die Ausführung eines Versuches gestaltete sich folgendermaßen: Nachdem der elektrische Ofen auf die gewünschte Temperatur angeheizt war, wurde zum völligen Ausgleich der Temperaturen während zweier Stunden das auf beschriebene Weise konstant erhaltene Anfangsgas in das Reaktionsrohr eingeleitet und das entstandene Wassergas durch den Dreiweghahn abgelassen. Gleichzeitig wurde das Kupferoxydrohr unter Durchleiten von kohlensäurefreier, trockener Luft ausgeglüht. Während dessen wurden die vier Absorptionsapparate gewogen, nachdem sie zuvor eine halbe Stunde im Wagekasten gestanden waren. Nachdem die Temperatur des Reaktionsraumes sich völlig konstant eingestellt hatte, wurden die Absorptionsapparate mittels Druckschlauch in die Apparatur eingeschaltet und dann durch Drehen des Dreiweghahnes das Wassergasgemisch hindurchgeleitet. Während dieser Periode des Versuchs blieb die Luftzuleitung abgesperrt, um zu vermeiden, daß zu große Gasmengen durch die Absorptionsgefäße gingen, und Wasserdampf in das zur Trocknung der Luft dienende Chlorcalciumrohr diffundierte. Die Dauer eines Versuches richtete sich nach der Geschwindigkeit, mit welcher das Anfangsgas den Blasenähler passierte und diese wiederum nach der Reaktionstemperatur, und wurde so bemessen, daß die Gewichtszunahme der einzelnen Absorptionsapparate nicht unter 10 mgr. betrug. Durch Drehen des Dreiweghahnes wurde der Versuch abge-

brochen. Es wurde dann noch etwa 40 Minuten lang reine Luft durch die Absorptionsapparate und das Kupferoxydrohr geleitet, um Wasserstoff und Kohlenoxyd bezw. Wasserdampf und Kohlensäure quantitativ in dem zweiten Paar der Absorptionsapparate zu absorbieren und die durch die Oxydation des reduzierten Kupferoxyds an Sauerstoff verarmte Luft durch reine Luft zu ersetzen. Nach halbstündigem Stehen im Wagekasten wurden die Absorptionsapparate zurückgewogen.

Aus der Gewichtszunahme der Absorptionsgefäße läßt sich die Gleichgewichtskonstante in einfacher Weise berechnen. In dem ersten Paar der Absorptionsapparate werden Wasserdampf und Kohlensäure aus dem Wassergasgemisch absorbiert. Durch Multiplikation der Gewichtszunahme mit den Faktoren $\frac{22412}{18}$ bezw. $\frac{22412}{44}$ erhält man die Anzahl ccm Wasserdampf und Kohlensäure bezogen auf 0°C und 760 mm Quecksilberdruck, die während des Versuchs aus dem Reaktionsraum abgeführt wurden. In dem zweiten Paar werden Wasserstoff und Kohlenoxyd aufgefangen, nachdem sie zuvor zu Wasserdampf und Kohlensäure verbrannt worden waren. Da aus je einem Volumen Wasserstoff bezw. Kohlenoxyd durch Verbrennen wiederum je ein Volumen Wasserdampf und Kohlensäure entsteht, so erhält man durch Multiplikation der gefundenen Gewichte von Wasserdampf und Kohlensäure mit den Faktoren $\frac{22412}{18}$ bezw. $\frac{22412}{44}$ die Volumina von Wasserstoff und Kohlenoxyd, aus denen Wasserdampf und Kohlensäure durch Verbrennen entstanden waren. Man hat also für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten die Gleichung:

$$K = \frac{\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{22412}{18} \cdot \text{CO} \cdot \frac{22412}{44}}{\text{H}_2 \cdot \frac{22412}{18} \cdot \text{CO}_2 \cdot \frac{22412}{44}}$$

wobei unter H_2O und CO_2 die Gewichte der im ersten, unter H_2 und CO die Gewichte der im zweiten Paare der Ab-

sorptionsapparate absorbierten Mengen Wasserdampf und Kohlensäure bedeuten. Wie man sieht, fallen die Faktoren im Zähler und Nenner weg, und man braucht zur Berechnung der Konstanten nur jeweils die Gewichtszunahme des ersten Chlorcalcium- mit der des zweiten Kaliapparates zu multiplizieren und durch das Produkt aus der Gewichtszunahme der beiden anderen Absorptionsapparate zu dividieren.

Es wurden zwei Reihen von Versuchen unternommen. Bei der einen bestand das Anfangsgas aus Wasserdampf und Kohlenoxyd, bei der andern aus Wasserstoff und Kohlensäure. Im ersteren Falle schwankte der Wasserdampfgehalt bei den einzelnen Versuchen zwischen 43% und 73%, während die Zusammensetzung des Anfangsgases bei der zweiten Versuchsreihe nur wenig variierte und etwa aus 40% Wasserstoff und 60% CO₂ bestand. In Tabelle IX und X sind die Resultate der beiden Versuchsreihen wiedergegeben. Die Tabellen enthalten die Temperaturen in Graden Celsius, die als Wasser und Kohlenoxyd gewogenen Mengen von Wasserdampf, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlensäure in Grammen, die Geschwindigkeit der Reaktionsgase bezogen auf 0°C und 760 mm Quecksilberdruck und die aus den Versuchen gefundenen, sowie die nach der angeführten Formel von *Haber* berechneten Konstanten. Man erkennt, daß in allen Fällen die gefundenen und berechneten Konstanten nicht weit auseinanderfallen, daß aber die gefundenen Konstanten durchschnittlich über den berechneten liegen.

Es ist zu erwarten, daß man, ausgehend von einem Anfangsgas, das aus Kohlenoxyd und Wasserdampf besteht, zu hohe Werte für die Gleichgewichtskonstante findet, da es ja jene Gase sind, deren Konzentration im Zähler des Bruches $\frac{\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2} = K$ stehen. Umgekehrt wird man bei der Einstellung des Gleichgewichtes aus Wasserstoff und Kohlensäure zu kleine Werte erhalten. Wenn man die Resultate der Tabellen IX und X in ein Koordinatensystem einträgt und zwar der Art, daß man die Richtung, von welcher Seite das Gleichgewicht erreicht wurde, durch Pfeile

Tabelle IX.
Bestimmung des Gleichgewichts, ausgehend von Kohlenoxyd und Wasserdampf.

Nr. des Versuches	Geschwindigkeit des Gasstromes ccm/Min.	Temperatur °C	Wasser entstanden aus Wasserdampf gr	Kohlenoxyd entstanden aus Kohlenoxyd gr	Wasser entstanden aus Wasserstoff gr	Kohlenoxyd entstanden aus Kohlenoxyd gr	Gleichgewichts-konstante gefunden	Gleichgewichts-konstante berechnet
1	1,78	399	0,0190	0,0535	0,05795	0,17905	0,09797	0,08065
2	1,79	438	0,0097	0,0768	0,0628	0,0979	0,1213	0,10705
3	1,52	486	0,0096	0,06205	0,04275	0,0774	0,1800	0,16243
4	2,64	555	0,0209	0,1188	0,0620	0,14565	0,2750	0,26934
5	5,89	596	0,0646	0,2915	0,1434	0,3585	0,3663	0,34861
6	—	598	0,0242	0,1024	0,0499	0,1208	0,4111	0,35192
7	—	608	0,0301	0,12045	0,0579	0,1782	0,3515	0,37416
8	1,49	608	0,0224	0,0898	0,0422	0,1037	0,4597	0,37416
9	1,95	614	0,0352	0,1103	0,0582	0,1532	0,4355	0,38691
10	1,85	719	0,0273	0,1143	0,0425	0,1062	0,6907	0,65282
11	17,0	771	0,0251	0,06675	0,0223	0,0848	0,8860	0,60814
12	9,60	773	0,0225	0,0810	0,02525	0,0835	0,8644	0,81490
13	4,80	817	0,06515	0,0709	0,0237	0,1830	1,065	0,9548
14	2,07	823	0,0246	0,0613	0,01825	0,0784	1,054	0,97680
15	7,98	900	0,1223	0,0574	0,0255	0,2084	1,321	1,24655

4*

Tabelle X.

Bestimmung des Gleichgewichts, ausgehend von Kohlensäure und Wasserstoff.

Nr des Versuchs	Geschwindigkeit des Gasstromes	Temperatur	Wasser entstanden aus Wasserdampf	Kohlendioxyd entstanden aus Kohlenoxyd	Wasser entstanden aus Wasserstoff	Kohlendioxyd entstanden aus Kohlendioxyd	Gleichgewichts-konstante gefunden	Gleichgewichts-konstante berechnet
16	—	399	0,0195	0,0219	0,0386	0,2267	0,0488	0,08065
17	1,52	460	0,0220	0,0301	0,0281	0,1916	0,1230	0,13059
18	2,92	492	0,0468	0,1087	0,0640	0,3671	0,2165	0,17055
19	—	506	0,0215	0,0362	0,0258	0,1432	0,2107	0,19014
20	1,73	553	0,0157	0,0448	0,0203	0,1245	0,2783	0,26385
21	0,77	554	0,0102	0,0284	0,0113	0,0857	0,2991	0,2673
22	1,83	559	0,0254	0,0691	0,03015	0,1907	0,3052	0,27658
23	0,67	600	0,0175	0,0202	0,0129	0,0635	0,4315	0,35526
24	2,5	612	0,0492	0,1016	0,0410	0,2670	0,4566	0,3826
25	—	617	0,0381	0,0787	0,0318	0,2187	0,4311	0,39359
26	4,25	711	0,04885	0,1080	0,03095	0,2377	0,7171	0,63023
27	3,83	727	0,04585	0,1067	0,0300	0,2327	0,7008	0,67633
28	4,01	821	0,0546	0,0770	0,0185	0,2265	1,003	0,97020
29	4,25	824	0,0565	0,0807	0,0186	0,2368	1,035	0,97800
30	6,04	900	0,0720	0,0688	0,0149	0,2523	1,318	1,24655
31	6,01	910	0,0504	0,0437	0,0099	0,1667	1,335	1,2825

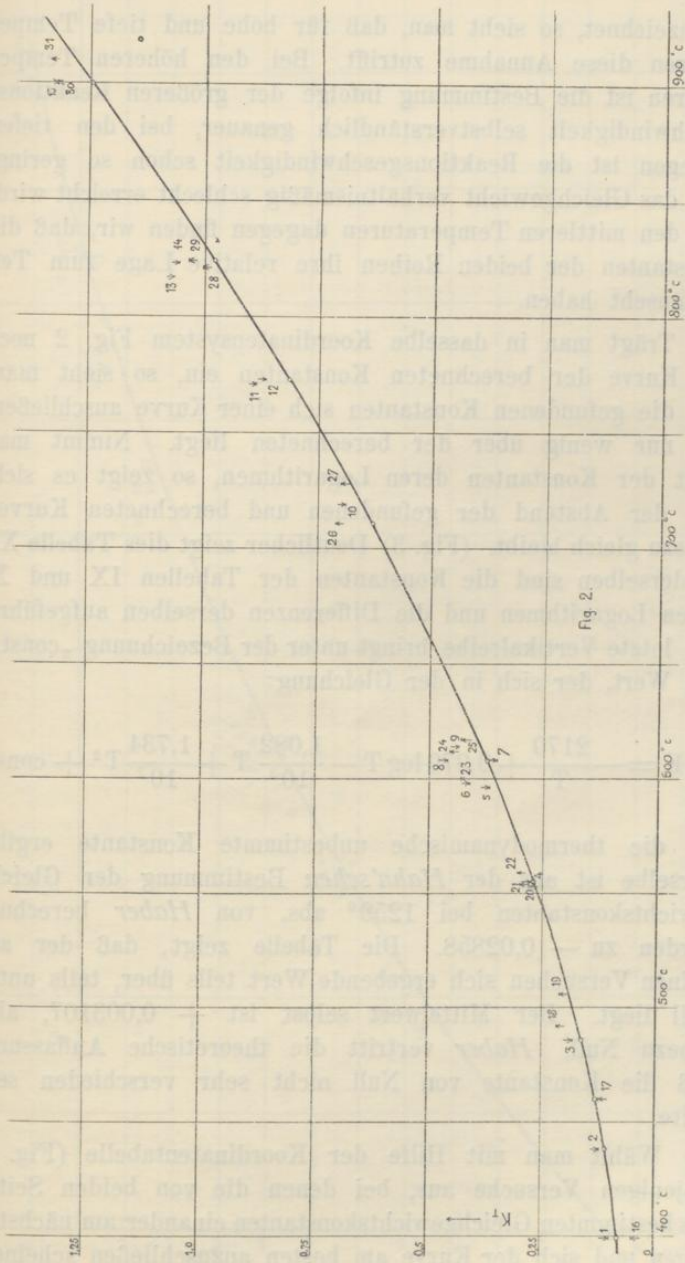


Fig. 2.

Tabelle X.

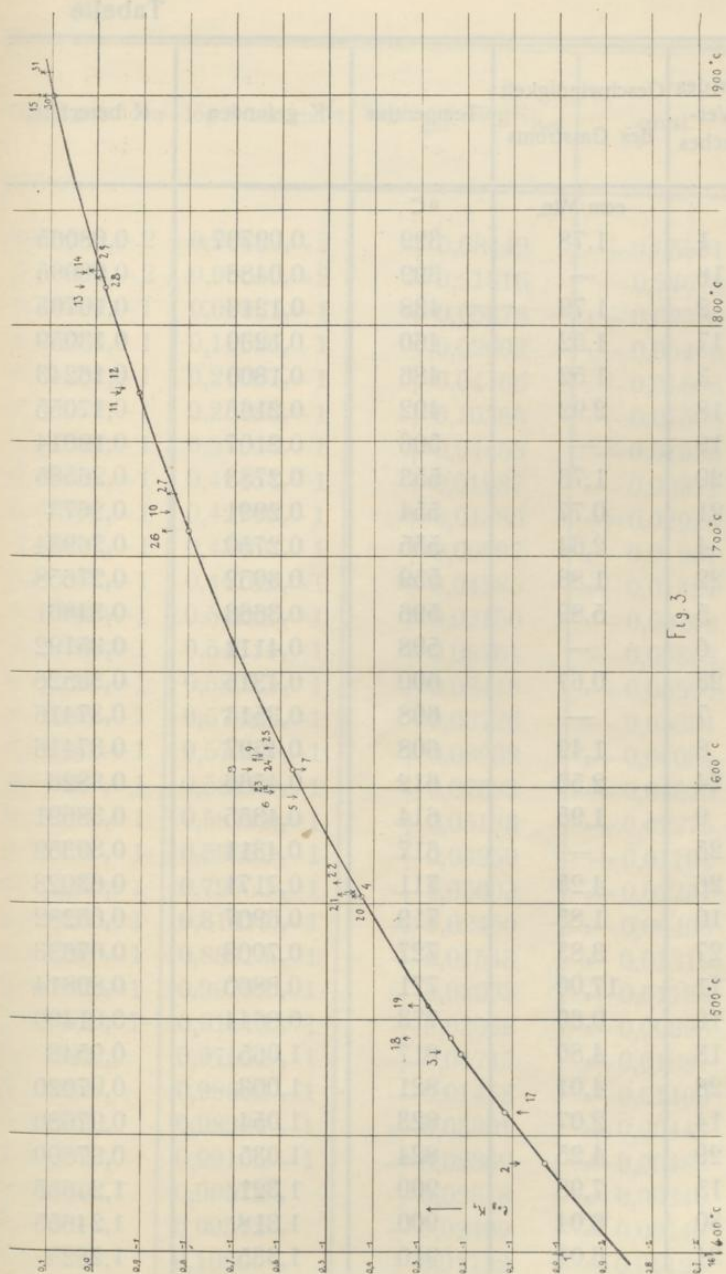
kennzeichnet, so sieht man, daß für hohe und tiefe Temperaturen diese Annahme zutrifft. Bei den höheren Temperaturen ist die Bestimmung infolge der größeren Reaktionsgeschwindigkeit selbstverständlich genauer, bei den tiefen dagegen ist die Reaktionsgeschwindigkeit schon so gering, daß das Gleichgewicht verhältnismäßig schlecht erreicht wird. Bei den mittleren Temperaturen dagegen finden wir, daß die Konstanten der beiden Reihen ihre relative Lage zum Teil vertauscht haben.

Trägt man in dasselbe Koordinatensystem Fig. 2 noch die Kurve der berechneten Konstanten ein, so sieht man, daß die gefundenen Konstanten sich einer Kurve anschließen, die nur wenig über der berechneten liegt. Nimmt man statt der Konstanten deren Logarithmen, so zeigt es sich, daß der Abstand der gefundenen und berechneten Kurven nahezu gleich bleibt. (Fig. 3) Deutlicher zeigt dies Tabelle XI. In derselben sind die Konstanten der Tabellen IX und X, deren Logarithmen und die Differenzen derselben aufgeführt. Die letzte Vertikalreihe bringt unter der Bezeichnung „const.“ den Wert, der sich in der Gleichung:

$$\log K = -\frac{2170}{T} + 0,979 \log T - \frac{1,082}{10^3} T + \frac{1,734}{10^7} T^2 + \text{const.}$$

für die thermodynamische unbestimmte Konstante ergibt. Derselbe ist aus der *Hahn'schen* Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten bei 1259° abs. von *Haber* berechnet worden zu $-0,02858$. Die Tabelle zeigt, daß der aus meinen Versuchen sich ergebende Wert teils über, teils unter Null liegt. Der Mittelwert selbst ist $+0,003107$, also nahezu Null. *Haber* vertritt die theoretische Auffassung, daß die Konstante von Null nicht sehr verschieden sein sollte.

Wählt man mit Hilfe der Koordinatentabelle (Fig. 3) diejenigen Versuche aus, bei denen die von beiden Seiten aus bestimmten Gleichgewichtskonstanten einander am nächsten liegen und sich der Kurve am besten anzuschließen scheinen,



e-
e-
s-
en
g,
d.
ie
eil

ch
n,
n,
an
h,
en
L.
X,
t.
.
st.

ot.
h-
et
us
er
so
g,
in

3)
en
en
en,

Tabelle

Nr. des Versuches	Geschwindigkeit des Gasstroms	Temperatur	K gefunden	K berechnet
	ccm/Min.	°C		
1	1,78	399	0,09797	0,08065
16	—	399	0,0488	0,08065
2	1,79	438	0,1213	0,10705
17	1,52	460	0,1230	0,13059
3	1,52	486	0,1800	0,16243
18	2,92	492	0,2165	0,17055
19	—	506	0,2107	0,19014
20	1,73	553	0,2783	0,26585
21	0,77	554	0,2991	0,2673
4	2,64	555	0,2750	0,26934
22	1,83	559	0,3052	0,27658
5	5,89	596	0,3663	0,34861
6	—	598	0,4111	0,35192
23	0,67	600	0,4315	0,35526
7	—	608	0,3514	0,37416
8	1,49	608	0,4597	0,37416
24	2,50	612	0,4566	0,3826
9	1,95	614	0,4355	0,38691
25	—	617	0,4311	0,39359
26	4,25	711	0,7171	0,63023
10	1,85	719	0,6907	0,65282
27	3,83	727	0,7008	0,67633
11	17,00	771	0,8860	0,80814
12	9,60	773	0,8644	0,81490
13	4,80	817	1,065	0,9548
28	4,01	821	1,003	0,97020
14	2,07	823	1,054	0,97680
29	4,25	824	1,035	0,97800
15	7,98	900	1,321	1,24655
30	6,04	900	1,318	1,24655
31	6,01	910	1,335	1,2825

XI.

log K gefunden	log K berechnet	$\log K_{\text{gef.}} - \log K_{\text{ber.}}$	const.
0,99108 — 2	0,90659 — 2	+ 0,08449	+ 0,05591
0,68843 — 2	0,90659 — 2	— 0,21816	— 0,24674
0,08339 — 1	0,02961 — 1	+ 0,05378	+ 0,02520
0,08988 — 1	0,11590 — 1	— 0,02602	— 0,05460
0,25533 — 1	0,21067 — 1	+ 0,04466	+ 0,01608
0,33552 — 1	0,23186 — 1	+ 0,10366	+ 0,07508
0,32359 — 1	0,27906 — 1	+ 0,04453	+ 0,01595
0,44451 — 1	0,42464 — 1	+ 0,01987	— 0,00871
0,47586 — 1	0,42700 — 1	+ 0,04886	+ 0,02028
0,43927 — 1	0,43030 — 1	+ 0,00897	— 0,01961
0,48467 — 1	0,44182 — 1	+ 0,04285	+ 0,01427
0,56383 — 1	0,54233 — 1	+ 0,02150	— 0,00708
0,61395 — 1	0,54644 — 1	+ 0,06751	+ 0,03893
0,63503 — 1	0,55055 — 1	+ 0,08448	+ 0,05590
0,54579 — 1	0,57305 — 1	— 0,02726	— 0,05584
0,66244 — 1	0,57305 — 1	+ 0,08939	+ 0,06081
0,65957 — 1	0,58274 — 1	+ 0,07683	+ 0,04825
0,63894 — 1	0,58761 — 1	+ 0,05133	+ 0,02275
0,63461 — 1	0,59502 — 1	+ 0,03959	+ 0,01101
0,85559 — 1	0,79950 — 1	+ 0,05609	+ 0,02751
0,83929 — 1	0,81479 — 1	— 0,02450	— 0,00408
0,84558 — 1	0,83015 — 1	+ 0,01543	— 0,01315
0,94742 — 1	0,90749 — 1	+ 0,03993	+ 0,01135
0,93672 — 1	0,91110 — 1	+ 0,02562	— 0,00296
0,02736	0,97991 — 1	+ 0,04745	+ 0,01887
0,00144	0,98686 — 1	+ 0,01458	— 0,01400
0,02282	0,98981 — 1	+ 0,03301	+ 0,00443
0,01502	0,99134 — 1	+ 0,02369	— 0,00489
0,12090	0,09572	+ 0,02518	— 0,00340
0,11981	0,09572	+ 0,02409	— 0,00449
0,12538	0,10806	+ 0,01732	— 0,01126

nämlich die Versuche 10, 14, 15, 27, 29 und 30 der Tabellen IX und X, so ergeben sich die in Tabelle XII niedergelegten Mittelwerte für die drei Versuchspaare:

Tabelle XII.

Nr. des Versuches	Temperatur	const.	Mittelwerte
	°C		
10	719	— 0,00408	— 0,008615
27	727	— 0,01315	
14	823	+ 0,00443	— 0,00023
29	824	— 0,00489	
15	900	— 0,00340	— 0,00395
30	900	— 0,00449	

Der Mittelwert aus allen sechs Versuchen ist — 0,004265, ein Wert, der etwa den siebenten Teil des von *Haber* aus den *Hahn'schen* Bestimmungen berechneten beträgt.

Zur Beantwortung der Frage, welchen Wert der thermodynamisch unbestimmten Konstanten wir als den wahrscheinlichsten betrachten dürfen, müssen wir uns erst darüber klar werden, welche Genauigkeit wir von unseren Versuchen erwarten dürfen. Zunächst sei darauf hingewiesen, daß die Zunahme des Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten pro 1 Grad Celsius zwischen 800 und 900 °C etwa 0,00138 beträgt, also etwa den dritten Teil des in Tabelle XII für die thermodynamisch unbestimmte Konstante angegebenen Wertes von — 0,004265. Durch die Annahme, daß die Temperatur um 3 °C zu tief bestimmt wurde, was immerhin innerhalb der Fehlergrenze liegen dürfte, zumal da die Versuche meistens zwei Stunden dauerten, würde die thermodynamisch unbestimmte Konstante genau Null werden. Die Abweichungen, die auf Wägefehler zurückzuführen sind, können ebenfalls leicht Beträge erreichen, die den Wert 0,004265 übersteigen. Nehmen wir z. B. an, die Wägungen seien auf $\pm 0,1$ mgr

genau, so ergibt sich für Versuch 15 der Tabelle IX in den beiden extremen Fällen für den Logarithmus der Konstanten 0,12393 und 0,11787 anstatt des gefundenen Wertes 0,12090. Es wäre also eine Ungenauigkeit der Bestimmung des Logarithmus der Konstanten infolge von Wägefehlern im Betrag von $\pm 0,002$ bis $0,003$ zu erwarten. Bei Versuch 15 in Tabelle IX und Versuch 30 in Tabelle X, die beide bei derselben Temperatur gemacht wurden, ist die Übereinstimmung eine bessere, wie die Zusammenstellung in Tabelle XI zeigt. Der Wert der Logarithmen der Konstanten differiert nur um 0,00109.

Ohne einen allzu großen Fehler zu begehen, können wir also in Anbetracht der Ungenauigkeit der Bestimmung für die thermodynamisch unbestimmte Konstante den Wert Null annehmen und schreiben

$$\log K = -\frac{2170}{7} + 0,979 \log T - \frac{1,082}{10^3} T + \frac{1,734}{10^7} T^2,$$

wobei dann als Fehlergrenze für $\log K \pm 0,0065$ zugegeben werden muß.

Betrachtungen über die Wirkung des Katalysators.

In unserer Betrachtung haben wir bis jetzt nicht berücksichtigt, welche Vorgänge bei der Einstellung des Gasgleichgewichts an der Kontaksubstanz stattfinden. Es wurde erwähnt, daß Eisen und seine Oxyde mit Wasserdampf und Kohlenoxyd zu reagieren vermögen. Diese Reaktionen sind umkehrbar, und es bestehen bestimmte Gleichgewichte zwischen der festen und der gasförmigen Phase.

Das Gleichgewicht zwischen Eisen und seinen Oxyden einerseits und Kohlenstoff und seinen Oxyden andererseits ist von *E. Baur* und *A. Glaeßner*¹⁾ untersucht worden. Die von diesen Autoren gefundenen Verhältnisse sind in Figur IV graphisch wiedergegeben. Die Fläche, welche die möglichen

¹⁾ Z. f. ph. Ch. 43, 354 (1903).