

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

II. Die Beschleunigung des Umsatzes von Kohlenoxyd mit Calciumoxyd durch Eisenoxyd und Bestimmung des Wassergasgleichgewichtes zwischen 400 und 900° C

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

II.

DIE BESCHLEUNIGUNG DES UMSATZES VON KOHLENOXYD MIT CALCIUMOXYD DURCH EISENOXYD UND BESTIMMUNG DES WASSERGASGLEICHGEWICHES ZWISCHEN 400 UND 900° C.

Für die Rentabilität eines technischen Verfahrens ist die Größe des Umsatzes in der Zeiteinheit bei gegebenem Umfang der Apparatur von größter Wichtigkeit. Um über die technische Verwertbarkeit der Reaktion von Merz und Weith Aufschluß zu erhalten, wollen wir die im ersten Teil dieser Arbeit angeführten Versuche zur Berechnung heranziehen.

Aus Versuch 24 in Tabelle III, der bei einer relativ hohen Gasgeschwindigkeit von 15,6 ccm pro Minute fast reinen Wasserstoff lieferte, läßt sich die pro Zeit- und Raumeinheit umgesetzte Kohlenoxydmenge folgendermaßen berechnen: Der Querschnitt des Reaktionsrohres betrug rund 2,5 qcm, die Länge der Kalkschicht 30 cm. Daraus ergibt sich für den Inhalt des mit zerkleinertem Kalk ausgefüllten Reaktionsraumes 75 ccm. In diesem Raum wurden in der Minute 15,6 ccm Kohlenoxyd (von 18° C und 760 mm Quecksilber Druck) umgesetzt, das sind in der Stunde 936 ccm. Für einen Reaktionsraum von 1 cbm Inhalt berechnet sich hieraus eine stündliche Produktion von rund 12,5 cbm Wasserstoff.

Diese Berechnung gibt uns nur einen ungefähren Anhaltspunkt über die Geschwindigkeit des Umsatzes bei der Ausführung im Großen. In Wirklichkeit wird sie kleiner sein, selbst wenn man dem Kohlenoxyd keinen Wasserdampf zumischt, da das als Ausgangsmaterial allein in Betracht

kommende Wassergas selbst nur etwa 45% Kohlenoxyd enthält und die Oberfläche des Kalkes bei Anwendung von pulverförmigem Calciumhydroxyd bedeutend kleiner ist. Es war daher zu erstreben, einen geeigneten Katalysator zu finden, der die Umsetzung des Kohlenoxydes zu Wasserstoff beträchtlich beschleunigt.

Zur Zeit, als die dahinzielenden Versuche angestellt wurden, war die im ersten Teil dieser Arbeit beschriebene Untersuchung über den Verlauf der Reaktion noch nicht angefangen worden. Ausgehend von der irrtümlichen Meinung, daß die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserdampf und Kalk allein auf der Beschleunigung der Gasreaktion durch die Oberflächenwirkung des Kalkes beruhe, erschien es möglich, durch Anwendung eines chemisch wirkenden Katalysators die Reaktion in noch stärkerem Maße zu beschleunigen. Da nun die Reaktion zwischen Wasserdampf und Kohlenoxyd als eine Verschiebung des Sauerstoffs vom Wasserstoff zum Kohlenoxyd angesehen werden kann, kam als Katalysator nur eine Substanz in Betracht, die einerseits Kohlenoxyd zu oxydieren, andererseits Wasserdampf zu reduzieren vermag. Eine solche Substanz haben wir im Eisen, bzw. seinen verschiedenen Oxydationsstufen. In der Technik wird von diesen Eigenschaften des Eisens in weitgehendem Maße Gebrauch gemacht. Die eine Reaktion finden wir im Hochofenprozeß wieder, wo Kohlenoxyd durch die Eisenoxyde zu Kohlensäure oxydiert wird, die andere dient bereits zur Gewinnung von Wasserstoff durch Reduktion des Wasserdampfs durch Eisen. Ob aber diese wechselweise Umsetzung von Eisen und seinen Oxyden mit Wasserdampf und Kohlenoxyd bei den in Betracht kommenden Temperaturen schneller vor sich geht, als die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Calciumhydrat, das mußte das Experiment erweisen.

Zu dem Zwecke wurde dem Kalke etwa 5% seines Gewichtes pulverisiertes Eisenoxyd zugemischt und bei verschiedenen Temperaturen Kohlenoxyd-Wasserdampfgemische mit steigender Geschwindigkeit übergeleitet. Die Resultate der Versuche sind in Tabelle VIII zusammengestellt.

Tabelle VIII.¹⁾

Kohlenoxyd-Wasserdampfgemische über Kalk geleitet,
dem 5% Eisenoxyd zugemischt waren.

Nr. des Ver- suches	Zusammensetzung des Anfangsgases		Temperatur des Kalkes	Geschwindigkeit des Kohlenoxyds	Gehalt des Endgases an Kohlenoxyd
	H ₂ O	CO			
	%	%	° C	ccm/Min.	%
36	81	19	400	9,2	0,0
37	81	19	400	20,9	0,0
38	81	19	400	29,0	3,3
39	81	19	450	40	0,0
40	81	19	510	54	0,0
41	81	19	510	172	0,2

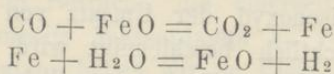
Ein Vergleich mit Tabelle III zeigt, daß durch die Anwesenheit von Eisenoxyd der Umsatz von Kohlenoxyd zu Wasserstoff beträchtlich beschleunigt wird. Während sich aus Versuch 24 in Tab. III eine stündliche Produktion von rund 12,5 cbm für einen Reaktionsraum von 1 cbm Inhalt errechnet, beträgt unter den gleichen Bedingungen bei Versuch 41 in Tabelle VIII die stündliche Produktion 138 cbm.

Die Geschwindigkeit von 172 ccm pro Minute ist nicht als oberste Grenze der Geschwindigkeit anzusehen, bei der das Kohlenoxyd sich noch fast vollständig umsetzt. Es machte jedoch bei dieser großen Gasgeschwindigkeit Schwierigkeiten, das Kohlenoxyd genügend mit Wasserdampf zu sättigen, so daß der Umsatz zum Teil nicht mehr vollständig war.

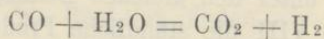
1) Nachdem diese Versuche im S.-S. 1909 beendet waren, erhielt ich Kenntnis von der Patentanmeldung der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron. Aus derselben geht hervor, daß die Gesellschaft zur Beschleunigung der Reaktion Metalle verwendet. Es ist natürlich einerlei, ob man Metalle oder Oxyde anfangs hinzugibt, da nach kurzer Zeit die einen sich zu derselben Oxydationsstufe oxydiert, wie die anderen reduziert haben werden.

In Anbetracht der Wichtigkeit aber, welche der Geschwindigkeitsfaktor für die technische Rentabilität hat, soll die Frage, wie weit sich diese Geschwindigkeit noch treiben läßt, noch eingehender untersucht werden.

Wie im ersten Teil der Arbeit gezeigt wurde, beruht der Umsatz von Kohlenoxyd mit Calciumhydroxyd bezw. mit Wasserdampf und Calciumoxyd auf dem gleichzeitigen Ablauf zweier Reaktionen. Erstens reagiert das Kohlenoxyd mit Calciumhydroxyd nach der Gleichung $\text{CO} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{H}_2 + \text{CaCO}_3$, und zweitens findet die Wassergasreaktion $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ statt. Während nun bei reinem Kalkhydrat der Umsatz hauptsächlich im Sinne der ersten Gleichung vor sich geht, müssen wir annehmen, daß die Erhöhung der Geschwindigkeit durch Eisenoxyd auf der Beschleunigung der zweiten Reaktion beruht, da wir uns nicht für die erstere, wohl aber für letztere Eisenoxyd als Zwischenträger vorstellen können. Es lassen sich nämlich folgende Gleichungen aufstellen:



Durch Addition erhalten wir



Es ist nun theoretisch unmöglich, daß nur die Reaktion $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ durch Eisenoxyd beschleunigt wird, die Gegenreaktion $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ aber nicht.

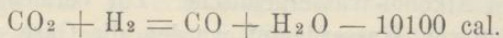
Es muß also nach den in Tabelle VIII aufgeführten Versuchen Eisenoxyd als ein Katalysator für die Einstellung des Wassergasgleichgewichts angesehen werden.

Das Wassergasgleichgewicht ist kürzlich von *F. Haber*¹⁾ neu berechnet worden. Als Grundlage dienen seiner Berechnung der von *Hahn*²⁾ bei 1259° abs. gefundene Wert

1) Z. f. ph. Ch. 68. 726 (1910).

2) Z. f. ph. Ch. 44. 513 (1903).

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 ent- standen aus Wasserdampf gr	Kohlenoxyd entstanden aus Kohlenoxyd gr	Wasser ent- standen aus Wasserstoff gr	Kohlendioxyd entstanden aus Kohlendioxyd gr	Gleichgewichts- konstante gefunden	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	0,3355	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 ccm/Min.	Temperatur °C	Wasser ent- standen aus Wasserdampf	Kohlendioxyd entstanden aus Kohlendioxyd	Wasser ent- standen 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

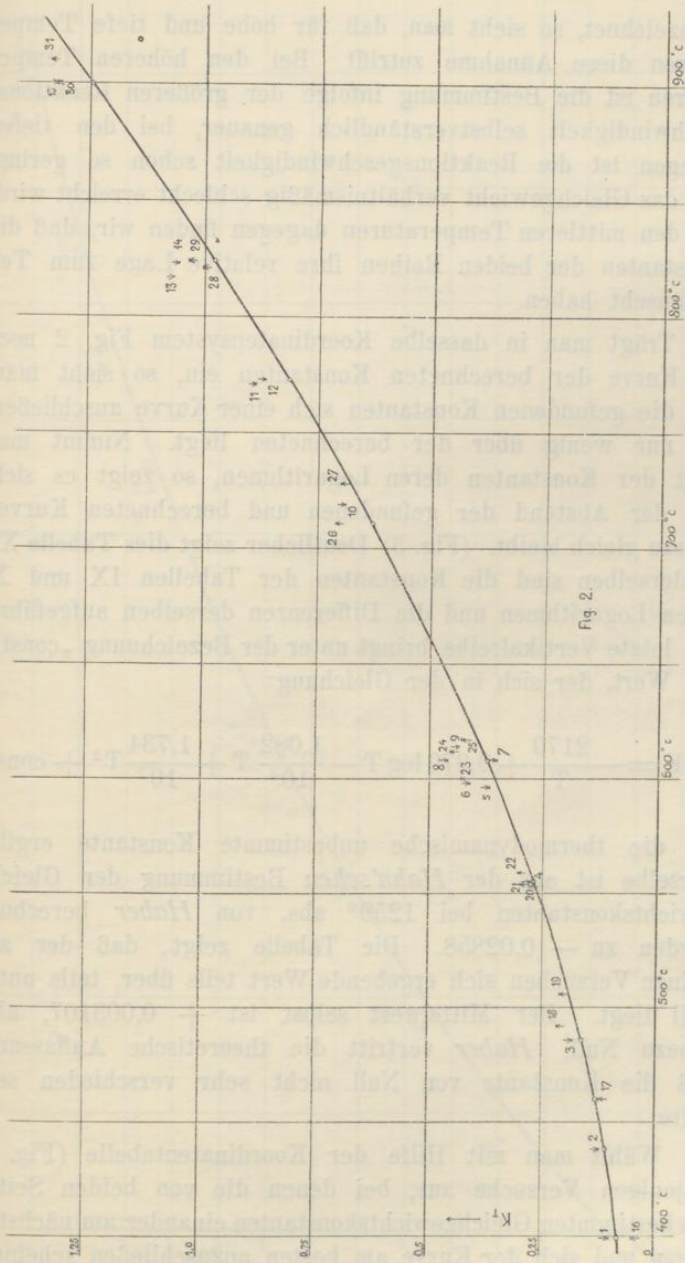


Fig. 2.

Tabelle X.

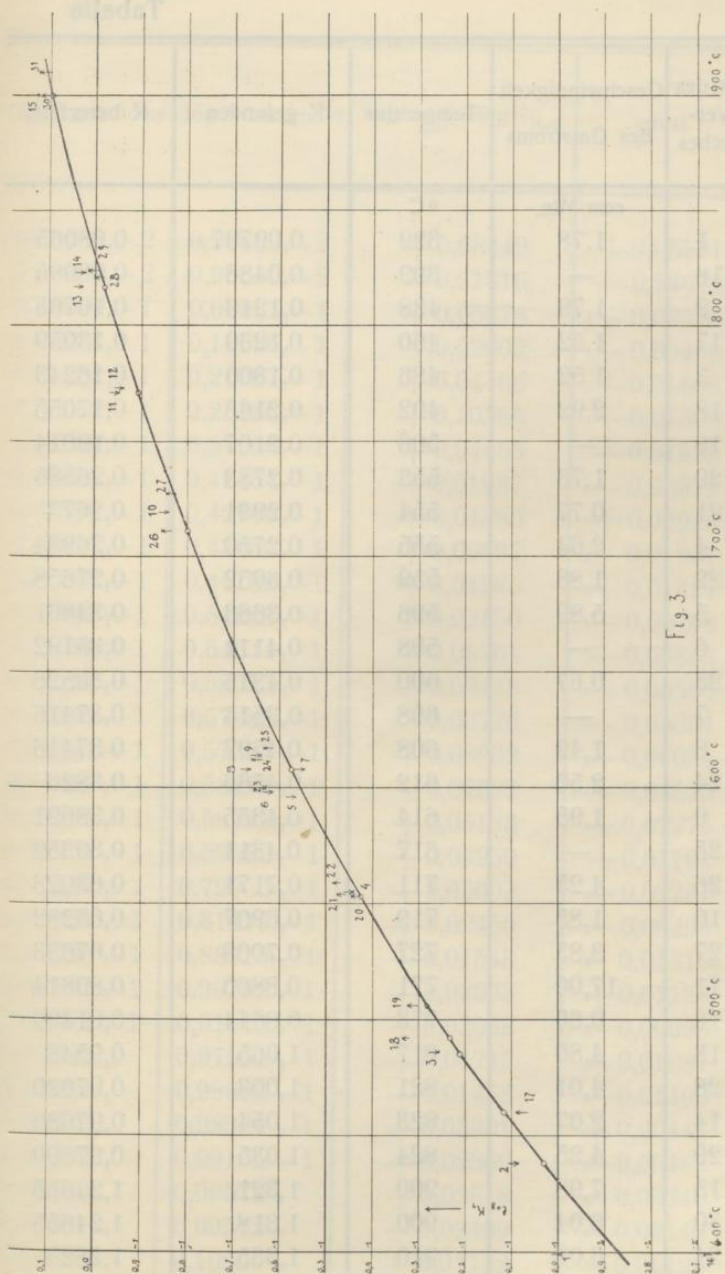
kennzeichnet, so sieht man, daß für hohe und tiefe Temperaturen diese Annahme zutrifft. Bei den höheren Temperaturen ist die Bestimmung infolge der größeren Reaktionsgeschwindigkeit selbstverständlich genauer, bei den tiefen dagegen ist die Reaktionsgeschwindigkeit schon so gering, daß das Gleichgewicht 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,



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).

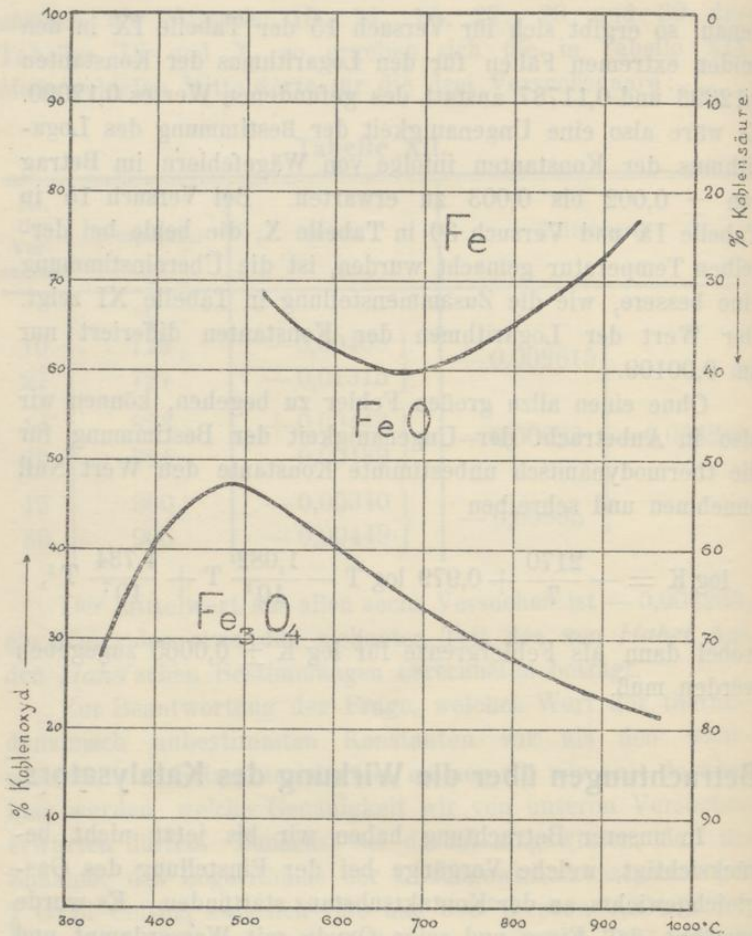
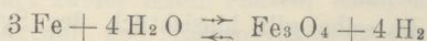


Fig. 4.

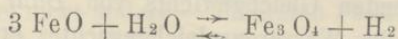
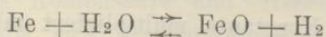
Gemische von Kohlenoxyd und Kohlensäure zwischen 300⁰ und 1000°C darstellt, wird durch zwei Kurven in drei Felder geteilt. Im obersten befindet sich Eisen, im mittleren Eisenoxydul und im untersten Eisenoxyduloxyd im Gleichgewicht mit den durch die betreffenden Ordinaten gekennzeichneten Gasmischen. Nur längs der beiden Kurven können Eisen und Eisenoxydul bzw. Eisenoxydul und Eisenoxyduloxyd mit Kohlenoxyd und Kohlensäure im Gleichgewicht bestehen. Wir

haben nämlich ein System von drei Komponenten, als welche wir zweckmäßig Eisen, Kohlenstoff und Sauerstoff wählen. Bei zwei festen und einer gasförmigen Phase bleiben nur zwei Freiheiten. Nehmen wir eine bestimmte Temperatur, so können wir nur noch eine der Konzentration der gasförmigen Phase willkürlich festlegen, während die andere dadurch mitbestimmt ist.

Das Gleichgewicht zwischen Eisen und seinen Oxyden und Wasserstoff und Wasserdampf ist von *Deville*¹⁾ zuerst untersucht und in neuerer Zeit von *Preuner*²⁾ nachgeprüft worden. Preuner nimmt an, daß er das Gleichgewicht der Reaktion



bestimmt habe. Nach Analogie mit dem Eisen-Kohlenoxyd-Kohlensäuregleichgewicht sollte man eigentlich erwarten, daß zwei Gleichgewichte existieren entsprechend den Reaktionen



Für diese Gleichgewichte kann man ohne weiteres die Konstanten angeben, wenn man die Daten von *Baur* und *Gläßner* einerseits, diejenigen über das Wassergasgleichgewicht andererseits zum Ausgang nimmt. Denn wenn gleichzeitig Eisen, Eisenoxydul, Kohlenoxyd und Kohlensäure, andererseits Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserstoff und Wasserdampf im Gleichgewicht stehen, so müssen auch Wasserstoff, Wasserdampf, Eisen und Eisenoxydul im Gleichgewicht sein, da zwei Systeme, welche mit einem dritten im Gleichgewicht sind, mit einander auch im Gleichgewicht stehen. Es bestehen also drei Gleichgewichtsgleichungen:

1) *Comp. rend.* 70, 1005 und 1201 (1870).

„ „ 71, 30 (1871) *Lieb. Ann.* 157, 71 (1872).

2) *Z. f. ph. Ch.* 47, 385 (1904).

$$1. \frac{H_2O}{H_2} = K_1$$

$$2. \frac{CO}{CO_2} = K_2$$

$$3. \frac{H_2O \cdot CO}{H_2 \cdot CO_2} = K$$

Diese drei Gleichgewichte sind untereinander durch die Beziehung verknüpft:

$$K_1 \cdot K_2 = K$$

Danach können wir K_1 aus K und K_2 ohne weiteres berechnen. Dasselbe gilt hinsichtlich des Systems Eisenoxydul, Eisenoxyduloxyd, Wasserstoff, Wasserdampf.

Wenn nun die Vermutung, daß *Saint-Claire Deville* und *Preuner* das Gleichgewicht Eisen, Eisenoxydul, Wasserdampf und Wasserstoff bzw. Eisenoxydul, Eisenoxyduloxyd, Wasserdampf und Wasserstoff bestimmt haben, so muß die von ihnen gefundene Konstante multipliziert mit der Konstanten des entsprechenden Gleichgewichts von *Baur* und *Gläßner* die Konstante des Wassergasgleichgewichtes ergeben.

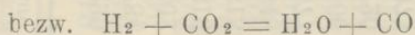
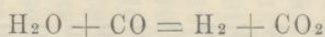
Saint-Claire Deville findet beim Siedepunkt des Cadmiums, also bei $860^\circ C$, für das Verhältnis von $H_2O : H_2$ $\frac{13,0}{23,9} = 0,544$ und $\frac{12,7}{23,2} = 0,548$ im Mittel also 0,546.

Nach *Baur* und *Gläßner* ist für das Gleichgewicht Eisen, Eisenoxydul, Kohlenoxyd und Kohlensäure das Verhältnis von Kohlenoxyd zu Kohlensäure etwa $\frac{67}{23} = 2,23$. Die Multiplikation ergibt 1,22, während die Konstante des Wassergasgleichgewichtes für $860^\circ C : K = 1,15$ bis 1,2 ist. Bei $448^\circ C$, wo *Saint-Claire Deville* das Wasserdampf-Wasserstoffgleichgewicht ebenfalls bestimmt hat, findet er für $\frac{H_2O}{H_2}$ einmal $\frac{4,6}{25,8} = 0,177$, das anderemal $\frac{10,1}{57,9} = 0,174$. Durch Extrapolation ergibt sich für das *Baur-Gläßner*'sche Eisen/Eisen-

oxydulgleichgewicht für $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ etwa $\frac{70}{30} = 2,3$. Die Multiplikation ergibt $0,175 \cdot 2,3 = 0,405$, während die Konstante des Wassergasgleichgewichts bei 460°C etwa $0,13$ ist. In diesem Falle erhält man Uebereinstimmung, wenn man zur Berechnung die Konstante des *Baur-Gläßner'schen* Gleichgewichts über Eisenoxydul-Eisenoxyduloxyd nimmt. Diese ist bei 460°C etwa $\frac{47}{53} = 0,89$. Man erhält dann für das Wassergasgleichgewicht die Konstante $0,156$ anstatt $0,13$.

Es wurde oben erwähnt, daß bei der Einstellung des Wassergasgleichgewichtes bei den meisten meiner Versuche die Gegenwart zweier fester Phasen, Eisen und Eisenoxydul oder Eisenoxydul und Eisenoxyduloxyd anzunehmen sind. Dies ergibt sich aus folgender Betrachtung der Versuchsergebnisse.

Wenn das Wassergasgleichgewicht sich über der Kontaktsubstanz einmal aus Kohlenoxyd und Wasserdampf, das andere Mal aus Kohlensäure und Wasserstoff einstellt, so entstehen — falls sich die Zusammensetzung des Kontaktkörpers dabei nicht ändert — im ersten Falle gleiche Volumina von Kohlensäure und Wasserstoff, im zweiten Fall von Kohlenoxyd und Wasserdampf, gemäß der Grundgleichung



Falls jedoch diese Volumina einander nicht gleich sind, so beweist dies, daß vom Kontaktkörper entweder Sauerstoff an die Gase abgegeben oder von denselben aufgenommen wurde. In beiden Fällen müssen dann aber zwei verschiedene Oxydationsstufen des Eisens nebeneinander vorhanden sein.

In den Tabellen XIII und XIV sind die entstandenen Volumina von Wasserstoff und Kohlensäure, bezw. von Wasserdampf und Kohlenoxyd zusammengestellt, die sich bei der Einstellung des Wassergasgleichgewichtes über dem Kontakt-

Tabelle XIII.

Sauerstoffbilanz und Verhältnis von Kohlenoxyd zu Kohlenensäure bei Versuchen der Tabelle IX.

Nr. des Ver- suches	Tem- peratur	Geschwindig- keit des Gasstroms	Ent- standener Wasserstoff	Mengen Kohlen- säure	Sauerstoffverschiebung von Kohlenstoff zum Gas = $\pm O_2$ umgekehrt	Kohlenoxyd } ge- funden } den		CO berechnet für das Gleichgewicht FeO/Fe ₃ O ₄ (CO) CO ₂	K _{gef.} - K _{ber.}
						Kohlenoxyd	Kohlenensäure		
1	399	1,78	0,00320	0,00407	+ O ₂	0,299	0,66	- 0,361	
2	438	1,79	0,00349	0,002225	- O ₂	0,784	0,82	- 0,036	
3	486	1,52	0,002375	0,00176	- O ₂	0,802	0,89	- 0,088	
4	555	2,64	0,003445	0,00331	+ O ₂	0,816	0,77	+ 0,046	
5	596	5,89	0,007975	0,00815	+ O ₂	0,813	0,69	+ 0,123	
6	598	—	0,00277	0,00275	+ O ₂	0,848	0,69	+ 0,158	
7	608	—	0,00322	0,00403	+ O ₂	0,677	0,67	+ 0,007	
8	608	1,49	0,002345	0,002555	+ O ₂	0,866	0,67	+ 0,196	
9	614	1,95	0,00323	0,003485	+ O ₂	0,720	0,66	+ 0,060	
10	719	1,85	0,00236	0,002415	+ O ₂	1,073	0,47	+ 0,603	
11	771	17,0	0,00124	0,00193	+ O ₂	0,788	0,40	+ 0,388	
12	773	9,60	0,001402	0,001895	+ O ₂	0,971	0,40	+ 0,571	
13	817	4,80	0,001317	0,00416	+ O ₂	0,387	0,37	+ 0,017	
14	823	2,07	0,00101	0,001785	+ O ₂	0,782	0,37	+ 0,412	
15	900	7,98	0,001582	0,00474	+ O ₂	0,275	0,32	- 0,045	

Tabelle XIV.
Sauerstoffbilanz und Verhältnis von Kohlenoxyd zu Kohlensäure bei den Versuchen der Tabelle X.

Nr. des Versuches	Temperatur °C	Geschwindigkeit des Gasstroms ccm/Min.	Entstandener Wasserstoff ccm	Mengen Kohlenoxyd ccm	Sauerstoffverschiebung von Kontaksubstanz zum Gas = + O ₂ umgekehrt n - O ₂	CO ₂ gefunden	CO berechnet für das Gleichgewicht über FeO/Fe ₃ O ₄	K _{gef.} - K _{ber.}
16	399	—	0,001088	0,000498	+ O ₂	0,0965	0,66	- 0,5635
17	460	1,52	0,001222	0,000685	+ O ₂	0,157	0,87	- 0,713
18	492	2,92	0,00260	0,00249	+ O ₂	0,296	0,89	- 0,594
19	506	—	0,00119	0,000824	+ O ₂	0,253	0,87	- 0,617
20	553	1,73	0,000872	0,001018	- O ₂	0,3595	0,77	- 0,4105
21	554	0,77	0,000567	0,000646	- O ₂	0,332	0,77	- 0,438
22	559	1,83	0,001412	0,001570	- O ₂	0,362	0,77	- 0,408
23	600	0,67	0,000972	0,000458	+ O ₂	0,318	0,69	- 0,372
24	612	2,5	0,00273	0,00231	+ O ₂	0,381	0,66	- 0,279
25	617	—	0,00218	0,001785	+ O ₂	0,359	0,65	- 0,291
26	711	4,25	0,002715	0,002455	+ O ₂	0,455	0,48	- 0,025
27	727	3,83	0,00255	0,00243	+ O ₂	0,458	0,48	- 0,022
28	821	4,01	0,00303	0,00175	+ O ₂	0,340	0,37	- 0,030
29	824	4,25	0,00314	0,00183	+ O ₂	0,339	0,37	- 0,031
30	900	6,04	0,00400	0,001565	+ O ₂	0,273	0,32	- 0,047
31	910	6,01	0,00270	0,000992	+ O ₂	0,262	0,32	- 0,058

körper aus Kohlenoxyd und Wasserdampf bezw. aus Kohlensäure und Wasserstoff gebildet haben. Man sieht, daß nur bei 8 von 31 Versuchen der Sauerstoffgehalt der Gase vor und nach Einstellung des Gleichgewichtes derselbe geblieben ist. Bei allen anderen Versuchen wurde Sauerstoff aufgenommen oder abgegeben. Da die Menge des Katalysators etwa 30 gr betrug, machte die geringe Menge Sauerstoff, die in Reaktion trat, prozentual wenig aus. Im Höchsthfall (Versuch 15) erreichte die Sauerstoffaufnahme der Gase 0,02 gr.

Es bleibt noch die Frage zu beantworten, welche feste Phasen nun in Wirklichkeit bei der Einstellung des Gleichgewichtes zugegen waren.

Folgender Versuch macht es wahrscheinlich, daß Eisenoxyduloxyd und Eisenoxydul vorhanden waren. Es wurde ein Gasmisch von etwa 60 % Kohlensäure und 40 % Wasserstoff bei 600 ° C über gewogene Mengen von Eisen und Eisenoxyd während etwa 10 Stunden geleitet. Während des Abkühlens wurde sauerstoffreicher Stickstoff durch das Porzellanrohr, in dem sich die in Schiffchen eingewogenen Mengen Substanz befanden, hindurchgeleitet. Es wurde gefunden, daß das Schiffchen, in welchem anfangs Eisenoxyd sich befand, reines Eisenoxyduloxyd enthielt, während sich aus dem Eisen ein Gemisch von Eisenoxydul und Eisenoxyduloxyd gebildet hatte.

	I.	II.
Angewandt	1,7339 gr Eisen	1,0302 Eisenoxyd
gefunden	2,3152 „	0,9976
berechnet	2,2295 „ FeO	0,9266 FeO
„	2,3984 „ FeO ₄	0,9966 Fe ₃ O ₄

Es hätte auch aus dem Eisen allmählich reines Eisenoxyduloxyd entstehen müssen; denn in einem System von vier Componenten, wie wir es vor uns haben, kann bei beständiger Erneuerung der Gasphase neben dieser nur eine feste Phase auf die Dauer existieren, wenn außer Temperatur noch drei Partialdrucke bestimmt sind, wie dies ja bei dem Versuch der Fall ist. Wir haben nämlich die Bedingung,

daß das Wassergasgleichgewicht sich einstellen muß. Bei gegebener Temperatur sind aber sämtliche Konzentrationen des Wassergasgleichgewichts bestimmt, wenn drei davon auf einen bestimmten Betrag festgelegt sind. Aus einem Anfangsgas von bestimmter Zusammensetzung aber kann sich bei einer bestimmten Temperatur nur ein einziges, seiner Zusammensetzung nach genau bestimmtes Wassergasgemisch bilden, sofern die Gase nicht gleichzeitig mit einer festen Phase reagieren, von der sie z. B. Sauerstoff aufnehmen oder aber an dieselbe abgeben können. Bei ständiger Erneuerung der Gasphase aber muß schließlich die feste Phase das Maximum von Sauerstoff abgegeben oder aufgenommen haben, d. h. es kann auf die Dauer nur eine einzige Oxydationsstufe des Eisens vorhanden sein.

Es kann noch ein zweiter Beleg für die Richtigkeit der Annahme erbracht werden, daß bei der Einstellung des Wassergasgleichgewichtes die festen Phasen Eisenoxydul und Eisenoxyduloxyd waren. Wenn nämlich diese beiden Phasen bei der Einstellung des Gleichgewichtes vorhanden waren, sollte man erwarten, daß dann auch gleichzeitig das entsprechende Gleichgewicht zwischen Kohlenoxyd und Kohlensäure sich eingestellt habe. In Tabelle XIII und XIV sind die Verhältnisse von Kohlenoxyd zu Kohlensäure, wie sie bei den Versuchen 1 bis 31 der Tabellen IX und X gefunden wurden, und die bei denselben Temperaturen nach *Baur* und *Glaeßner* für die Einstellung des Kohlenoxyd-Kohlensäuregleichgewichtes über Eisenoxydul-Eisenoxyduloxyd zu erwartenden angegeben. Es zeigt sich, daß bei den meisten Versuchen dieses Teilgleichgewicht sich nicht vollkommen eingestellt hat. Bei den Versuchen 4 bis 15 liegt die gefundene Konstante über der berechneten, bei den Versuchen 16 bis 31 unterhalb. Dies ist auch zu erwarten. Denn im ersten Fall stellt sich ja das Gleichgewicht aus Kohlenoxyd ein, dessen Konzentration im Zähler des Bruches $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ steht, im zweiten Fall aus Kohlensäure, deren Konzentration im Nenner steht. Wenn also unvollkommene Gleichgewichtseinstellung statt-

findet, muß die Konstante im ersten Fall zu groß, im zweiten Fall zu klein gefunden werden. Da ferner die bei den Versuchen 1 bis 15 gefundene Konstante immer kleiner ist als die für das Gleichgewicht Kohlenoxyd-Kohlensäure — Eisen-Eisenoxydul berechnete, die bei allen Temperaturen größer als 1,25 ist, so folgt, daß die festen Phasen unmöglich Eisen und Eisenoxydul gewesen sein können, da ja sonst bei der Einstellung des Gleichgewichtes aus Kohlenoxyd die Gleichgewichtslage überschritten worden wäre.

Es erscheint merkwürdig, daß sich über dem Eisenoxydgemisch zwar das Wassergasgleichgewicht rasch einstellt, nicht aber die Teilgleichgewichte, aus denen jenes sich zusammensetzt. Wir haben es hier offenbar mit einem ähnlichen Fall zu tun, wie bei der Einstellung des Wassergasgleichgewichtes aus Wasserdampf und Kohlenstoff, worauf *F. Haber*¹⁾ hingewiesen hat. Es stimmt nämlich bei den *Harries'schen* Versuchen, bei denen sich das Wassergasgleichgewicht beim Überleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen leidlich gut eingestellt hat, das Verhältnis $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ durchaus nicht überein mit dem von der Theorie verlangten. Dies geht aus der Zusammenstellung in Tabelle XV hervor. Die unter K_{ber} angegebenen Werte wurden nach *M. Mayer*²⁾ berechnet nach der Formel

$$\log \frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} = - \frac{18968}{2,3 \cdot R \cdot T} + \frac{1,7703}{R} \log T - \frac{0,001568}{2,3 \cdot R} \cdot T + \frac{8,75}{2,3 \cdot R}$$

Worauf diese Umstimmigkeit bei der Einstellung der Gleichgewichte zurückzuführen ist, kann nicht mit Bestimmtheit gesagt werden. Man kann die Vermutung aussprechen, daß in beiden Fällen die Reaktionen nicht so einfach verlaufen, wie wir sie durch unsere chemischen Gleichungen wiedergeben, sondern daß vielleicht uns unbekanntere Zwischenreaktionen einen erheblichen Einfluß ausüben.

¹⁾ Thermodynamik techn. Gasreaktionen S. 294.

²⁾ Über einige Gasreaktionen Methanbildung und Kohlenoxyd-Kohlensäuregleichgewicht. Habilitationsschrift. München 1908.

Tabelle XV.

Temperatur	P _{CO}	P _{CO₂}	K _{gef}	K _{ber}
758 °	0,0267	0,0923	0,0879	1,6703
838 °	0,0604	0,1129	0,1797	3,2668
838 °	0,0796	0,1211	0,2287	3,2668
861 °	0,1101	0,1333	0,3016	3,889

Zusammenfassung.

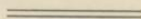
Es wurde gefunden, daß die Bildung von Wasserstoff aus Kalkhydrat und Kohlenoxyd durch die Anwesenheit von Eisen beschleunigt wird infolge einer Beschleunigung der Wassergasreaktion. Die erreichte Beschleunigung beträgt etwa das elffache, doch dürfte hiermit das Maximum noch nicht erreicht sein. Weitere Untersuchungen sollen darüber noch Aufschluß geben.

Mit Hilfe von Eisen als Katalysator wurde die Konstante des Wassergasgleichgewichtes in dem Temperaturgebiet von 400 °C bis 900 °C bestimmt.

Die gefundene Kurve schließt sich der von *Haber* nach den *Hahn'schen* Versuchen berechneten sehr gut an. Die thermodynamisch unbestimmte Konstante wird nahezu Null.

Es wird dargelegt, daß, da das Wassergasgleichgewicht sich über Eisen einstellt, das Gleichgewicht zusammengesetzt gedacht werden kann aus den beiden Teilgleichgewichten: Kohlenoxyd-Kohlensäure und Wasserdampf-Wasserstoff über Eisen und seinen Oxyden.

Die Ergebnisse der Versuche von *Preuner* sind mit den von mir angestellten nicht in Übereinstimmung zu bringen und scheinen einer Nachprüfung zu bedürfen, die im hiesigen chem.-technischen Institut beabsichtigt ist.



Tabell. XV. ...

...
...	0.007	0.002	...
...	0.004	0.003	...
...	0.002	0.001	...
...	0.001	0.000	...

Zusammenfassung

Es wurde gefunden, dass die Bildung von Wasserstoff aus Kohlenstoff durch die Anwesenheit von Wasser beschleunigt wird. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist durch die Temperatur beeinflusst. Weitere Untersuchungen sollen darüber angestellt werden.

Die Wirkung von Eisen als Katalysator wurde die Konstante der Wasserstoffgeschwindigkeit in dem Temperaturbereich von ... bestimmt. Die resultierende Kurve schließt sich der von ... an. Die meisten dieser Versuche betrafen sehr gut an ...

...