

5. Mit steigender Temperatur wächst bei gleichem Partialdruck des Schwefelwasserstoffs und gleicher Concentration der Salzsäure die Menge des dem Schwefelwasserstoff widerstehenden Antimonchlorids und beginnt ferner die Zersetzbarkeit des Antimonsulfids mit Säuren von abnehmender Concentration.

6. Findet die Rückbildung von Antimonsulfid unter sonst beliebigen Umständen bei starker Annäherung an einen den geänderten Bedingungen entsprechenden Gleichgewichtszustand statt, so scheidet sich dasselbe granatroth gefärbt aus.

Giessen, Chem. Univ.-Lab. des Prof. Naumann, 14. Octbr. 1885.

535. Alex. Naumann und Carl Pistor: Ueber das Verhalten von Kohlendioxyd zu Wasserstoff bei hoher Temperatur.

[Zweite¹⁾ Versuchsreihe zur Bereitung von Heizgas und insbesondere von Wassergas.]

(Eingegangen am 16. October.)

Zur Beantwortung der zweiten a. a. O. aufgeworfenen Frage: Wird Kohlendioxyd durch Wasserstoff zu Kohlenoxyd reducirt, und bei welcher niedrigsten Temperatur? wurde bei dem ersten Versuch ein in einem Gasometer im Volumverhältniss von 1:3 hergestelltes Gemisch von Kohlendioxyd und Wasserstoff nach dem Trocknen durch ein mit Bimssteinstückchen gefülltes erhitztes Glasrohr geleitet. Von den austretenden Gasen wurde das Kohlendioxyd durch Aetzkalk und Natronlauge vollkommen absorbiren gelassen und der weitergehende brennbare Theil nach unmittelbarem Auffangen über Quecksilber einer Absorptionsanalyse unterworfen. Es stellte sich das gänzliche Fehlen von Kohlenoxyd heraus. Die Versuchstemperatur war in früher (a. a. O., S. 1648) beschriebener Weise als oberhalb des Schmelzpunkts des Bleichlorids (501°) und unterhalb des Schmelzpunkts des Lithiumchlorids (602°) liegend gefunden worden.

Bei einem in gleicher Weise ausgeführten zweiten Versuche lag die Temperatur zwischen dem Schmelzpunkt des Lithiumchlorids (602°) und demjenigen des Kaliumjodids (634°). Nach Absorption

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1647—1657.

des Kohlendioxyds blieb nur reiner Wasserstoff, wie eine Verpuffungsanalyse lehrte, bei welcher die Contraction dem ausschliesslichen Vorhandensein von Wasserstoff entsprach, und nach welcher die Abwesenheit von Kohlendioxyd bei Anwendung von Absorptionsmitteln sich erwies, und somit auch die ursprüngliche Nichtbildung von Kohlenoxyd.

Nachdem durch diese Versuche bei Temperaturen bis gegen 620° hinauf der Eintritt einer Reducionswirkung des Wasserstoffs auf Kohlendioxyd verneint worden war, wurden bei höherer Temperatur in etwas abgeänderter Weise noch zwei Versuche angestellt unter Zuhilfenahme eines Fletcherofens und Anwendung eines Porcellanrohres.

Bei dem dritten Versuche wurde das in einem geräumigen Glasgasometer enthaltene Gemenge von Kohlendioxyd und Wasserstoff zur völligen Trocknung durch zwei Flaschen mit concentrirter Schwefelsäure und ein grosses U-Rohr mit Chlorcalcium hindurchgeführt und hierauf durch ein Quecksilbergasometer. An dieses schloss sich eine 58 cm lange und 8 mm weite Porzellanröhre an, die auf eine Strecke von 48 cm im Fletcherofen erhitzt wurde und nur Röhrrchen mit Salzen und Silberdraht zur Temperaturmessung enthielt. Auf das Porzellanrohr folgte ein zur Hälfte mit Quecksilber gefüllter kleiner Cylinder, durch dessen dreifach durchbohrten Kork drei rechtwinkelig gebogene Rohre bis zum Quecksilberspiegel herabgingen. Von diesen stand das erste mit dem Porzellanrohr, das zweite mit einem kleinen Quecksilbergasometer zur Auffangung der Gase in Verbindung und das dritte konnte nach aussen beliebig geöffnet und auch mit Sammelgefässen in Verbindung gesetzt werden. Mit Hilfe dieser Vorrichtung konnte einerseits der Apparat durch geeignetes Einsenken der Röhren in das Quecksilber auf seine Dichtung geprüft und andererseits der Druck innerhalb desselben geregelt und den Gasen durch Hochziehen des dritten Rohres freier Austritt gewährt werden, bis der zu analysirende Antheil in dem erwähnten kleinen Gasometer aufgefangen wurde.

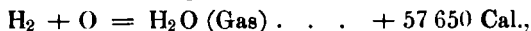
Während des ersten halbstündigen Erhitzens des Apparates wurden zwei Gasproben vor Eintritt in das Porzellanrohr abgesaugt, die bei der Untersuchung in einer Hempel'schen Bürette einen Kohlendioxyd-gehalt von 34.8 Proc. aufwiesen. Dann wurde das dem Porzellanrohr entströmende Gas zur Analyse aufgefangen, und zwar 120 cbcm in 12 Minuten. Nach Absorption des Kohlendioxyds wurde durch eine eigens hergestellte Kupferchlorürkugel das Gasvolum nicht verringert. Es hatte sich also kein Kohlenoxyd gebildet, und zwar bei einer Versuchstemperatur, welche zwischen dem Schmelzpunkte des Natriumsulfats (861°) und demjenigen des Silbers (954°) lag.

Für einen in gleicher Weise ausgeführten vierten Versuch wurde chemisch reiner Wasserstoff angewandt, welcher aus chemisch reinem Zink und chemisch reiner Schwefelsäure dargestellt und bei

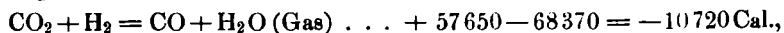
der Prüfung durch Verpuffung mit Sauerstoff chemisch rein befunden worden war. In dem Porzellanrohr befanden sich ein es der ganzen Länge nach durchziehender Silberdraht und in gleichen Abständen vier Platinkapseln mit Natriumsulfat, welches letztere nach Beendigung des Versuches in allen vier Hülsen geschmolzen, während der Silberdraht unverändert geblieben war. Nachdem die Mischung von Kohlendioxyd und Wasserstoff 40 Minuten lang durch den Apparat geführt worden war, dessen Porzellanrohr also wiederum eine Temperatur zwischen 861° ($+ \text{Na}_2\text{SO}_4$) und 954° ($- \text{Ag}$) besass, wurden zur Analyse während weiterer 11 Minuten 120 ccm Gas über Quecksilber aufgesammelt. Nach der Absorption des Kohlendioxyds ergab die Verpuffung mit einem gemessenen überschüssigen Sauerstoffvolum nur die Bildung von Wasser und kein Kohlendioxyd, welches bei Anwesenheit von Kohlenoxyd hätte entstehen müssen. Zudem bestätigte die weitere Verpuffung des Sauerstoffrestes durch zugelassenen überschüssigen Wasserstoff durch die gemessenen jeweiligen Volumänderungen, dass sämtlicher Sauerstoff zur Bildung von Wasser verwendet worden war. Es konnte also auch bei diesem Versuch keine Bildung von Kohlenoxyd nachgewiesen werden.

Die vorbeschriebenen Versuche lehren, dass Temperaturen bis zu etwa 900° nicht ausreichen zur Bewerkstellung irgendwelcher Reduction des Kohlendioxyds durch Wasserstoff zu Kohlenoxyd.

Dem beobachteten gänzlich indifferenten Verhalten des Kohlendioxyds gegen Wasserstoff bei Temperaturen bis ungefähr 900° steht zur Seite die grössere Verbrennungswärme des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd gegenüber derjenigen des Wasserstoffs zu gasförmigem Wasser und die gleichzeitige Abwesenheit einer die Umsetzung begünstigenden Dissociation. Es ist nämlich:



folglich wäre



d. h. für die Reduction eines Moleküls Kohlendioxyd durch ein Molekül Wasserstoff zu Kohlenoxyd und gasförmigem Wasser würden $10\,720$ Wärmeeinheiten verbraucht werden. Dazu kommt noch, dass das Kohlendioxyd für sich gegen Hitze äusserst beständig ist. Selbst bei 1700° zeigte das Kohlendioxyd noch die normale Dichte¹⁾, während dasselbe beim Durchleiten durch ein mit Porzellanscherben gefülltes Porzellanrohr auch erst bei 1300° merklich dissociirt wird zu Kohlen-

¹⁾ Carl Langer und Victor Meyer, Pyrochemische Untersuchungen 1885, S. 64.

oxyd und Sauerstoff.¹⁾ Dagegen würde das etwaige Umsetzungsproduct Wasser durch Hitze leichter²⁾ wieder zerfallen in Wasserstoff und Sauerstoff, welch letzterer sich mit dem Kohlenoxyd verbinden und somit das ursprüngliche Kohlendioxyd zurückbilden würde. Diese drei Umstände wirken wohl zusammen zur Verhinderung des Auftretens von Kohlenoxyd beim ausgeführten Erhitzen eines Gemenges von Kohlendioxyd und Wasserstoff.

Im Gegensatz zu der bei Temperaturen bis zu 900^o unter den vorbeschriebenen Verhältnissen von uns erwiesenen gänzlichen Nicht-
einwirkung des Wasserstoffs auf Kohlendioxyd steht das neuerdings von M. Traube³⁾ unter dem Einfluss des elektrischen Funkens beobachtete Verhalten einer Mischung von Kohlendioxyd und Wasserstoff, welche bei fortwährendem Durchschlagen des Funkens unter entsprechender Volumverminderung Kohlenoxyd und Wasser lieferte. Dieser Gegensatz wäre insofern ein durchgreifender, als umgekehrt Traube bei mehrstündiger Einwirkung von Inductionsfunken auf feuchtes Kohlenoxyd keine Volumänderung und keine auch nur spurweise Bildung von Kohlendioxyd und Wasserstoff beobachten konnte und die Zersetzung des Wassers durch Kohlenoxyd bei hoher Temperatur in Abrede stellt, während wir in unserer nächsten Mittheilung zeigen werden, dass schon bei der Temperatur eines gewöhnlichen Verbrennungsofens Kohlenoxyd durch Wasser zu mehreren Procenten in Kohlendioxyd umgewandelt wird und mit steigender Temperatur in zunehmendem Maasse.

Giessen, 13. October 1885.

¹⁾ H. Sainte-Claire Deville, Compt. rend. 1863, 56, 730; bestätigt durch C. Langer und V. Meyer, a. a. O.

²⁾ H. Sainte-Claire Deville, Compt. rend. 1863, 56, 197; bestätigt durch C. Langer und V. Meyer, a. a. O. S. 68.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1891.
