

wird, bisher nur bei der Einwirkung von basischen Verbindungen, wie Piperidin<sup>1)</sup> und Dimethylamin bzw. Dimethylanilin<sup>2)</sup>, bekannt geworden. Ausserdem ist die hier ermittelte Thatsache, dass Chlor nicht allein bei der sogenannten »Perchlorirung«, d. h. bei Anwesenheit der stärksten Ueberträger, andere Substituenten verdrängt, interessant, und endlich scheint der Umstand, dass Chlor im Stande ist, im Benzolkern wohl Brom, nicht aber Jod zu verdrängen, weitere Ausblicke zu gewähren.

**240. Rudolf Schenck und F. Zimmermann: Ueber die Spaltung des Kohlenoxyds und das Hochofengleichgewicht.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 4. April 1903.)

Die Spaltung des Kohlenoxyds in Kohlenstoff und Kohlendioxyd ist von den französischen Chemikern<sup>3)</sup> des Oefteren zum Gegenstand der Untersuchung gemacht worden. Zuletzt hat sich Hr. Boudouard<sup>4)</sup> in einer Reihe von Abhandlungen mit dieser interessanten Frage beschäftigt.

Er hat gezeigt, in welcher Weise die reversible Reaction



bezw. das Gleichgewicht zwischen Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd und Kohlenstoff von Temperatur und Gasconcentration abhängig ist, und hat Angaben über die Bedingungen gemacht, unter denen die Spaltung des Kohlenmonoxyds besonders schnell erfolgen soll. Die Gegenwart der Oxyde von Eisen, Nickel und Kobalt soll die Reaction begünstigen. Diese Angaben stehen im Widerspruch mit denen anderer Beobachter, welche fanden, dass die Metalle die Reaction herbeiführen.

<sup>1)</sup> Lellmann, diese Berichte 21, 2279 [1888].

<sup>2)</sup> Menshutkin, Compt. rend. 98, II, 478.

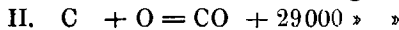
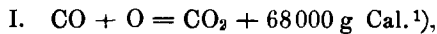
<sup>3)</sup> Sainte-Claire Deville, Compt. rend. 59, 873; 60, 317; Stammer, Pogg. Ann. 81, 136 [1851]; Caron, Compt. rend. 52, 1190; Lowthian Bell, Journ. of the Chem. Soc. [2] 7, 203; Schlagdenhauffen und Pagel, Compt. rend. 128, 311; Berthelot, Compt. rend. 112, 394; Ann. Chim. Phys. [6] 24, 126; Grüner, Compt. rend. 73, 28; 74, 226; Guntz, Bull. Soc. Chim. 7, 275, 278 [1892].

<sup>4)</sup> Bull. Soc. Chim. 21, 463, 712; 23, 140; 25, 228; Ann. Chim. Phys. [7] 24, 5—85 [1902].

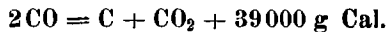
Bei dem theoretischen Interesse, welches die eigenthümliche Spaltungsreaction bietet, und bei der hohen praktischen Bedeutung, welche sie besitzt — denn sie spielt sich im Hochofen im grössten Maassstabe ab —, schien uns eine mit den neueren Hilfsmitteln ausgeführte Untersuchung der Reaktionskinetik nothwendig zu sein.

Vorliegende Abhandlung enthält die ersten Ergebnisse unserer Versuche, die eine Reihe unerwarteter Thatsachen zu Tage gefördert haben. Wir haben uns bei unseren Untersuchungen zunächst auf relativ niedrige Temperaturen beschränkt, bei denen ein möglichst vollständiger Zerfall des Monoxyds zu erwarten war.

Die Vollständigkeit des Zerfalles nimmt mit steigender Temperatur ab; das zeigen die Boudouard'schen Untersuchungen und das fordert die Thermodynamik. Die Spaltungsreaction erfolgt ja unter starker Wärmeentwicklung, deren Grösse sich leicht aus den Verbrennungswärmen des Kohlenstoffes bezw. des Kohlenoxyds ableiten lässt. Es bestehen folgende thermochemische Beziehungen:



Durch Subtraction der beiden Gleichungen ergibt sich



Die starke Wärmetönung bedingt, dass das Gleichgewicht zwischen dem Kohlenstoff und seinen beiden gasförmigen Oxyden stark von der Temperatur abhängig ist und sich bei deren Zunahme stets zu Gunsten des Monoxyds verschiebt.

Der Zerfall des Kohlenmonoxyds in feste Kohle und Kohlendioxyd geht Hand in Hand mit einer Verringerung des Gasvolumens bezw. bei Gleichhaltung des Volumens mit einer Abnahme des Gasdruckes, natürlich constante Temperatur vorausgesetzt.

Von dieser Thatsache haben wir Gebrauch gemacht, um das Zeitgesetz festzustellen, dem die Reaction folgt.

Der Apparat, welcher zur Ausführung der Untersuchungen diente, ist ein Luftthermometer, welches, um Serienuntersuchungen und schnelle Gasfüllung zu ermöglichen, von dem Einen von uns (F. Zimmermann) einige werthvolle Abänderungen erhalten hat.

Die Construction desselben geht am besten aus der Abbildung hervor (Fig. 1 auf S. 1233).

Das mit dem Katalysator beschickte Reactionsgefäss steht durch ein Capillarrohr mit dem ebenfalls aus engen Röhren bestehenden Manometer in Verbindung. Um die Verwendung von Schliffen und Hähnen zwischen Reactionsgefäss und Manometer — bekanntlich geben

<sup>1)</sup> Thomsen, Thermochemische Untersuchungen 2, 284.

Schliffe etc. leicht Unsicherheiten — zu umgehen und doch eine leichte Füllung des Gefäßes mit Gasen zu ermöglichen, hat das Manometer eine besondere Construction erhalten. In dem Scheitel der beiden 80 cm langen Manometerschenkel ist ein zweites Manometer angesetzt, dessen einer Schenkel, welcher mit der Atmosphäre in Verbindung steht, eine Länge von 1.70 m hat. Dieses untere Manometer communicirt mit einem beweglichen Quecksilberniveau, welches gestattet, das Quecksilber auf jede beliebige Stelle der Röhren einzustellen. Das obere Manometer sowie die obere Hälfte des Atmosphärenrohres liegen auf einer gemeinschaftlichen Scala.

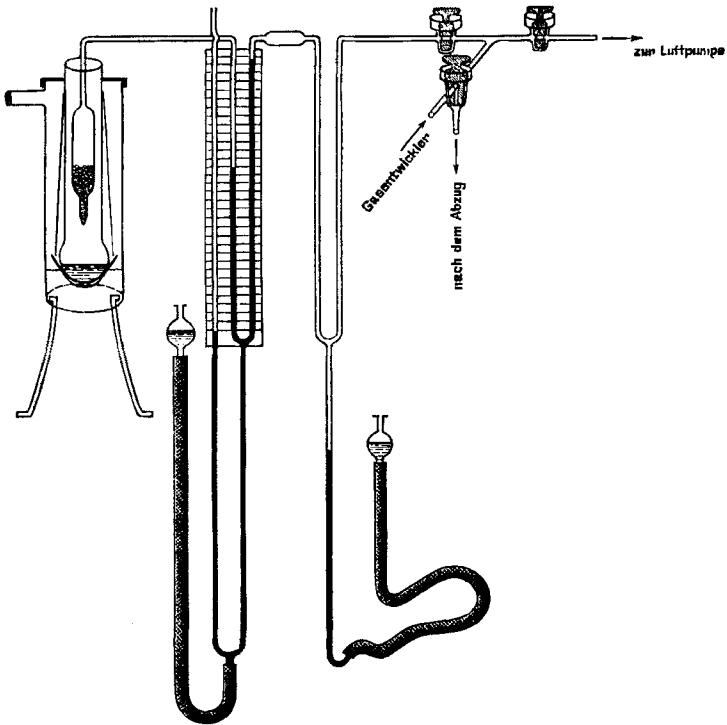


Fig. I.

Will man das Reactionsgefäß mit Gas füllen, so hat man nur nöthig, das Quecksilber in das untere Barometer zu senken; es besteht dann durch das leere obere Manometer Verbindung mit der Luftpumpe bezw. dem Gasentwicklungsapparat. Hat man das gewünschte Gas in das Gefäß einströmen lassen, so genügt zu seiner Absperrung ein einfaches Emporheben des Quecksilbers in das obere Manometer und die Beobachtung kann beginnen.

Ein zweites, dem ersten ähnlich construirtes Doppelmanometer erlanbt das zwischen beiden Doppelmanometern befindliche, zu gleicher Zeit als Quecksilberfänger dienende Gefäss völlig zu evacuiren und durch Barometerverschluss abzusperren, sodass man den Druck des im Reactionsgefäss befindlichen Gases stets direct gegen das Vacuum messen kann.

Die Verbindung mit der Quecksilberluftpumpe bzw. den Gasentwicklungsapparaten vermittelt ein System von drei Hähnen, von denen der zwischen Apparat und Gasentwickler befindliche ein Dreiweghahn ist. Er ermöglicht es, die Luft vollständig aus den Zuführungsleitungen zu entfernen und das Gas ohne Beimischung von Luft in den Apparat einzuführen, wie sich aus der Zeichnung erkennen lässt, andererseits gestattet er, das nicht gebrauchte Gas in den Abzug zu leiten.

Nach Beendigung der Reaction ist es sehr einfach, das Gefäss zu evacuiren und mit neuen Gasmengen zu füllen. Bei dem Uebergang zu neuen Katalysatoren ist es allerdings nöthig, das Gefäss mit einem Stück der Capillare abzuschneiden, und ein anderes, mit dem anderen Stoffe beschicktes anzuschmelzen. Bei einiger Uebung hat diese Arbeit aber gar keine Schwierigkeiten. Um die Katalysatoren bequem in die Gefässe einführen zu können, sind diese am unteren Ende mit einem weiteren Ansatzrohr versehen, welches nach der Füllung zugeschmolzen wird.

Der ganze Apparat war aus Jenenser Gerätheglas gefertigt.

Die Erhitzungsmethode lässt sich aus der Zeichnung ebenfalls erkennen. Das Reactionsgefäss hängt in einer ebenfalls aus Jenenser Glas bestehenden Erhitzungsbirne, welche mit einem Asbestmantel umgeben ist und in einem kleinen, aus einem Stück Ofenrohr gefertigten, einfachen Oefchen steht. Die Wärme wird von einem starken Tesla-Brenner geliefert. Die Erhitzungsbirne war mit Siedemitteln von passender Siedetemperatur beschickt. Wir verwendeten Diphenylamin (Sdp. 310°), Quecksilber (Sdp. 360°), Schwefel (Sdp. 445°) und Phosphorpentasulfid (Sdp. 508°). Da die Versuchsdauer meist nur einen Tag betrug, und die Luftdruckschwankungen während der Beobachtungszeiten nur sehr kleine waren, so war auch, wie wir uns wiederholt überzeugt haben, die Temperaturconstanz eine durchaus zufriedenstellende.

Als Träger für die Katalysatoren, fein vertheilte Oxyde und Metalle, wurde Bimsstein benutzt. Der gewöhnliche Bimsstein enthält ziemlich beträchtliche Eisenmengen, welche für unsere Versuche verhängnissvoll hätten werden können. Um einwandfreie Resultate zu bekommen, wurde das Material einem Reinigungsprocess unterworfen. Einfaches Auskochen mit Säuren genügt nicht, um das Eisen zu ent-

fernen, es geht nur ein kleiner Theil desselben in Lösung; stark ge-  
glühtes Eisenoxyd wird ja bekanntermaassen durch Säuren in sehr  
unvollkommener Weise angegriffen.

Wir haben deshalb einen Weg eingeschlagen, welcher gestattete,  
das Eisen in eine leicht lösliche Form überzuführen. Mit Säuren und  
danach mit Wasser ausgekochter und getrockneter Bimsstein wurde in  
erbsengrosse Stücke geschnitten und mit diesen Stücken ein Ver-  
brennungsrohr gefüllt. Dann wurde Wasserstoff darüber geleitet,  
kräftig erhitzt und so das Eisenoxyd in metallisches Eisen übergeführt,  
welches in verdünnter Salzsäure leicht löslich ist.

Um kleine Arsenmengen, welche sich bei der Entwicklung des  
Wasserstoffes aus Zink und Säuren stets verflüchtigen, vollständig  
auszuschliessen, wurde Wasserstoff verwendet, welcher durch Ein-  
wirkung von verdünnter Salzsäure auf Aluminiumstückchen von Hasel-  
nussgrösse erhalten wurde. Das Arsen musste von den Bimsstein-  
stückchen ängstlich ferngehalten werden, weil es bekanntermaassen  
auf sehr viele Katalysatoren stark schwächend einwirkt.

Die im Wasserstoffstrom geblühten Bimssteinstückchen wurden  
darauf mit Salzsäure ausgekocht und schliesslich zur Entfernung der  
letzten Salzreste im Soxhlet'schen Apparat mehrere Stunden mit  
Wasser extrahirt. Bei weiterer Behandlung des schneeweissen Mate-  
rials mit Säuren geht keine Spur von Eisen mehr in Lösung, es ist  
also als absolut eisenfrei zu betrachten. Es wurde sorgfältig getrocknet  
und dann mit den Katalysatoren imprägnirt.

Es kamen als Katalysatoren die Oxyde der Metalle: Eisen, Kob-  
alt und Nickel und die daraus durch Reduction in einem Strom von  
reinem Wasserstoff erhaltenen feinvertheilten Metalle zur Verwendung.  
Zur Erzeugung der feinvertheilten Oxyde wurde der trockne Bimsstein  
mit einer Lösung der reinen Metallnitate von bekanntem Gehalt ge-  
tränkt, die Lösungen vorsichtig eingetrocknet und die getrockneten  
Stückchen bis zur völligen Umwandlung in Oxyd stark geblüht. Das  
Oxyd ist so in äusserst feinvertheiltem Zustande auf dem Bimsstein  
niedergeschlagen. Diese Imprägnationsmethode hat auch Boudouard  
bei seinen Untersuchungen benutzt.

Zur Ueberführung der Oxyde in Metalle wurde wieder aus Alu-  
minium und verdünnter Salzsäure entwickelter, durch Wasser, Perma-  
nganatlösung, Kalilauge mit Pyrogallol, Natronkalk und concentrirter  
Schwefelsäure gewaschener Wasserstoff verwendet.

Das für die Untersuchungen nothwendige Kohlenmonoxyd wurde  
durch vorsichtiges Erwärmen einer Mischung von Natriumformiat mit  
concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade gewonnen. Vor seinem Ein-  
tritt in den Untersuchungsapparat hatte das Gas eine Reihe von Wasch-  
flaschen zu passiren: es wurde durch Kalilauge, Kaliumpyrogallat,

Natronkalk und mehrmals durch concentrirte Schwefelsäure geführt, und wir sind sicher, dass es von Sauerstoff, Kohlendioxyd und kleinen Mengen mitgerissener Ameisensäure frei und überdies trocken war. Um bei einem zufälligen Nachlassen der Gasentwicklung ein Eindringen der Luft durch das Abzugsrohr zu vermeiden, wurde hinter dem Dreiweghahn des Apparates noch ein Liebig'scher Kugelapparat mit Kalilauge in die Rohrleitung eingeschaltet, sodass das Gas in den Waschflaschen stets gegen die äussere Luft abgesperrt war.

Die erste Frage, welche zu beantworten war, betrifft die Natur der Substanzen, welche den Zerfall des Kohlenoxyds beschleunigen. Sind die Oxyde oder die freien Metalle die Katalysatoren?

Um diese Frage zu entscheiden, wurde das Reactionsgefäss mit ungefäh $r$  5 g Bimssteinstückchen, auf denen die Oxyde des Nickels, des Kobalts und des Eisens niedergeschlagen waren, beschickt, mit Kohlenoxyd gefüllt und im Schwefelbade längere Zeit auf  $445^{\circ}$  erhitzt.

Nur bei Eisenoxyd zeigte sich eine kleine Druckabnahme, während bei Nickel- und Kobalt-Oxyd der Druck fast völlig constant blieb. Trotz alledem aber hatte eine Reaction stattgefunden: dies zeigte das veränderte Aussehen der Niederschläge und eine Analyse des Gefässinhaltes. Die Gase waren zum grössten Theil durch Kalilauge absorbirbar. Daraus folgt, dass es sich lediglich um Oxydationsvorgänge handelt. Beim Eisenoxyd ist bekanntlich die Oxydation des Kohlenoxyds nie ganz vollständig, sie führt stets zu einem Gleichgewicht; es hat nun das entstehende metallische Eisen einen Theil des übrig gebliebenen Kohlenoxydes katalytisch in Kohlestoff und Kohlendioxyd gespalten und so eine kleine Abnahme des Druckes herbeigeführt.

Die Unwirksamkeit des Eisenoxydes liess sich auch in folgender Weise einwandsfrei darthun. Das Reactionsgefäss wurde mit Eisenoxyd-Bimsstein und einem Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd im Volumenverhältniss 1:4 gefüllt. In diesem Gasgemisch ist der Partialdruck des Monoxydes so klein, dass eine Reduction des Eisenoxydes zu Metall nicht mehr erfolgen kann; dagegen wäre bei einer Spaltung die Druckabnahme mit Sicherheit zu constatiren gewesen. Das Erhitzen auf  $445^{\circ}$  wurde drei Tage lang fortgesetzt, ohne dass die geringste Aenderung des Gasdruckes zu beobachten war. Eine Reduction des Eisenoxydes war auch nicht erfolgt, denn nach der Abkühlung zeigte der Gefässinhalt die schöne hellrothe Farbe wieder, welche er vor Beginn des Versuches besessen hatte.

Aus diesen Versuchen geht nun mit Sicherheit hervor, dass die Oxyde des Eisens, Nickels und Kobalts die Spaltung des Kohlenmonoxydes in Kohlendioxyd und festen Kohlenstoff nicht herbeizuführen vermögen, und es geht weiter daraus hervor, dass die Mengen von

Kohlendioxyd, welche Hr. O. Boudouard bei seinen Versuchen beobachtete, zum Theil von einer Oxydation durch die Oxyde herrühren und mit der Spaltung des Kohlenoxydes nichts zu thun haben. Seine Versuche mit Eisenoxyd, bei denen er einige Male eine völlige Ueberführung des Monoxydes in Dioxyd bekommen hat, sind unverständlich; es ist das theoretisch und auch nach unseren experimentellen Erfahrungen vollständig ausgeschlossen. Wir werden weiter unten noch einmal darauf zurückkommen.

Dagegen begünstigen die freien Metalle, besonders im feinvertheilten Zustande, die Spaltungsreaction in hervorragendem Maasse, unter Umständen erfolgt sie so schnell, dass die Ablesung des Manometerstandes wegen der starken Druckänderung grosse Schwierigkeiten hat.

Wir haben uns zunächst auf die Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart von Nickel, Kobalt und Eisen bei verschiedenen Temperaturen beschränkt. Versuche mit anderen Metallen, z. B. Silber, Mangan etc., sind bereits in Angriff genommen und sollen in gleicher Weise durchgeführt werden.

Es sei hier noch bemerkt, dass die metallischen Katalysatoren vor dem Einleiten des Kohlenoxydes in den Apparat in diesem mehrere Male bei der Untersuchungstemperatur mit Wasserstoff behandelt wurden. Diese Behandlung hatte den Zweck, kleine Mengen von Oxydationsproducten, welche sich bei der Einführung des Katalysators in das Reaktionsgefäss und während des Ansetzens an den Apparat in Folge der Anwesenheit der Luft gebildet haben konnten, völlig zu entfernen. Das gebildete Wasser und der Ueberschuss des Wasserstoffes wurden mit Hilfe der Quecksilberluftpumpe vollständig entfernt.

Das Kohlenoxydgas wurde erst dann in das vorher sorgfältig evacuirte Reaktionsgefäss eingelassen, wenn dieses die Temperatur des Heizbades angenommen hatte. Das Einströmen des Gases und das Heben des Quecksilbers in die Beobachtungsstellung beanspruchte eine Zeit von einer halben bis dreiviertel Minuten.

Die Hauptaufgabe war die Feststellung der Reaktionsordnung, die Bestimmung der Zahl von Kohlenmonoxydmolekülen, welche an der Reaction theilnehmen.

Bekanntlich kann man aus der Potenz der Concentration des wirksamen Stoffes, welcher der Reaktionsgeschwindigkeit proportional verläuft, diese Zahl entnehmen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot C^n,$$

die Zahl  $n$  giebt die Ordnung der Reaction an. Sie lässt sich, falls mehrere Bestimmungen der in den bekannten Zeiten umgesetzten Mengen ausgeführt sind, aus der integrierten Form der Differentialgleichung erhalten. Setzt man für  $n$  ganze Zahlen (denn nur um

solche kann es sich handeln) in die integrierte Gleichung ein, so kann man das richtige  $n$  daran erkennen, dass die Werthe für  $k$ , welche man aus den verschiedenen Beobachtungen ein und derselben Reihe berechnet, unter einander übereinstimmen. Die allgemeine Form der integrierten Gleichung ist

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right\}$$

für  $n = 1$  wird

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}.$$

Bei Gasen ist die wirksame Concentration ihrem Partialdruck proportional, und wir können diesen ohne weiteres an Stelle von  $C$  in die Gleichungen einführen. Nennen wir den Anfangsdruck des noch unzersetzten Kohlenoxydes  $p_0$ , den nach einiger Zeit beobachteten Druck des in Zersetzung begriffenen Gases  $p$ , so ist der Partialdruck des Monoxydes  $p - (p_0 - p) = 2p - p_0$ , denn es ist ja aus zwei Molekülen Monoxyd ein Molekül Dioxyd entstanden, welches ebenfalls einen Druck ausübt.

Führen wir die Partialdrucke ein, so gehen die Gleichungen über in:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{n-1} \cdot \left\{ \frac{1}{(2p-p_0)^{n-1}} - \frac{1}{p_0^{n-1}} \right\}$$

und

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{p_0}{2p-p_0}.$$

Für  $n = 2$  nimmt die erste Gleichung die einfache Form an:

$$k = \frac{2}{t} \cdot \frac{p_0 - p}{p_0(2p - p_0)}.$$

Zunächst wollen wir die Ergebnisse der Untersuchung in Gegenwart von metallischem Nickel und Kobalt betrachten, da hier erhebliche Complicationen, wie sie beim Eisen auftreten, nicht vorkommen.

Ausser dem mit fein vertheiltem Nickel präparirten Bimstein haben wir auch versucht, Nickeldrahtnetz als Katalysator zu verwenden; indessen scheint mit diesem dichten Material die Reaction sehr langsam zu verlaufen — wir haben wenigstens eine Druckabnahme im Reactionsgefäss nicht wahrnehmen können.

Die Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen, nämlich 445°, 360° und 310° ausgeführt. Es braucht wohl nicht besonders darauf hingewiesen zu werden, dass bei diesen hohen Temperaturen



eine Bildung von Nickelkohlenoxyd, welche das Resultat beeinflussen könnte, nicht mehr stattfinden kann. Aus den früheren Untersuchungen, namentlich aus der Arbeit von Mittasch<sup>1)</sup>: »Ueber die chemische Dynamik des Nickelkohlenoxyds« geht hervor, dass eine Bildung dieses merkwürdigen Stoffes oberhalb 180° nicht mehr erfolgt.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle auf S. 1240 zusammengestellt:

Der ca. 100 ccm fassende Raum des Reactionsgefäßes enthielt 20 g Bimsstein mit ungefähr 2 g fein vertheiltes Nickel.

Die Art des Reactionsverlaufes lässt sich am besten aus der graphischen Darstellung (Fig. II) erkennen.

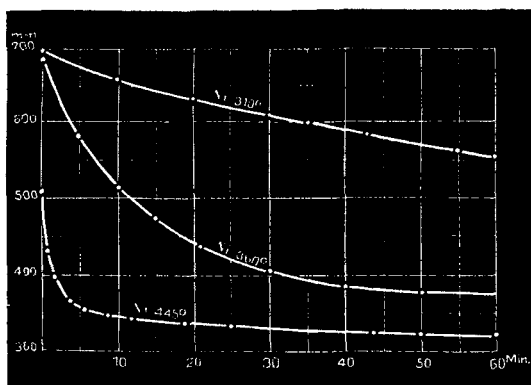


Fig. II.

Aus den für  $n = 1$  und  $n = 2$  berechneten  $k$ -Werthen folgt nun die höchst merkwürdige Thatsache, die sich übrigens bei den in Gegenwart von Eisen ausgeführten Versuchen wiederfindet, dass die Reactionsordnung bei hohen Temperaturen eine andere ist als bei niederen. Bei 445° ist die Reaction bimolekular und entspricht der Gleichung:



bei den niedrigeren Temperaturen dagegen höchst sonderbarer Weise monomolekular. Wir müssen daraus den Schluss ziehen, dass sie sich in mehreren Stufen abspielt, etwa in der Weise, wie sie durch die folgenden Gleichungen zum Ausdruck gebracht wird:

1.  $\text{CO} = \text{C} + \text{O},$
2.  $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2.$

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 40, Heft 1.

No.	Temperatur	Zeit in Minuten	p mm	2p - p <sub>0</sub>	k =	
					1 t ln $\frac{p_0}{2p - p_0}$	2 t $\frac{p_0 - p}{p_0(2p - p_0)}$
1	445°	0	759	759	—	—
		2	627	495	0.214	<b>0.00112</b>
		4	548	337	0.203	<b>0.00145</b>
		6	522	285	0.164	<b>0.00160</b>
		10	510	261	0.107	<b>0.00132</b>
		18	499	239	0.0642	<b>0.00110</b>
		43	484	209	0.0300	<b>0.00127</b>
		90	476	—	—	—
		160	475	—	—	—
	265	474	—	—	—	
2	445°	0	510	510	—	—
		2	398	286	0.289	<b>0.00251</b>
		4	364	218	0.212	<b>0.00259</b>
		6	355	200	0.156	<b>0.00227</b>
		12	346	182	0.0859	<b>0.00161</b>
		19	337	164	0.0597	<b>0.00167</b>
		44	325	—	—	—
		60	324	—	—	—
		80	324	—	—	—
3	360°	0	686	686	—	—
		5.3	588	490	<b>0.0635</b>	0.000110
		10.3	518	350	<b>0.0653</b>	0.000136
		15	475	264	<b>0.0636</b>	0.000155
		21	437	188	<b>0.0616</b>	0.000184
		30	405	124	<b>0.0570</b>	0.000220
		40	388	90	<b>0.0508</b>	0.000241
		70	377	—	—	—
		217	377	—	—	—
4	360°	0	627	627	—	—
		2	583	539	<b>0.0944</b>	0.000130
		5	537	447	<b>0.0914</b>	0.000128
		10	482	337	<b>0.0899</b>	0.000138
		17	431	235	<b>0.0882</b>	0.000156
		28	381	135	<b>0.0875</b>	0.000208
		40	356	85	<b>0.0850</b>	0.000254
		60	341	—	—	—
		180	341	—	—	—
5	310°	0	697	697	—	—
		10	660	623	0.0135?	0.0000170
		20	634	571	<b>0.00997</b>	0.0000158
		30	612	527	<b>0.00932</b>	0.0000154
		60	559	421	<b>0.00880</b>	0.0000157
		100	508	319	<b>0.00781</b>	0.0000170
		120	485	273	<b>0.00781</b>	0.0000186
		187	429	161	<b>0.00784</b>	0.0000255
		340	372	47	<b>0.00793</b>	0.0000583
		413	366	—	—	—
		465	362	—	—	—

Der Dissociation des Kohlenoxydes in seine Elemente würde dann ein Oxydationsvorgang folgen. Spielt sich der Letztere, wie bei dem Sauerstoff im status nascens zu erwarten ist, mit sehr grosser Geschwindigkeit ab, welche die Dissociationsgeschwindigkeit übertrifft, so findet man eine monomolekulare Reaction. Steigt bei höherer Temperatur die Geschwindigkeit des Dissociationsvorganges verhältnissmässig mehr an als die des Oxydationsprocesses, so fallen schliesslich die Vorgänge zeitlich zusammen, und wir erhalten den Eindruck einer bimolekularen »gekoppelten« Reaction.

Auf diese Weise lässt sich für die auffällige Erscheinung eine plausible Erklärung geben.

Alle Bestimmungen sind mit dem gleichen Katalysator ausgeführt worden. Nach jeder Versuchsreihe wurde das Gefäss, um das Kohlendioxyd daraus zu entfernen, evacuirt, vor dem nächsten Versuch noch zweimal mit Monoxyd für kurze Zeit gefüllt, evacuirt und dann erst für die Messungen frisches Gas hereingelassen. Es ist durch diese Waschungen mit Monoxyd die Menge des festen Kohlenstoffes auf dem Katalysator vermehrt worden.

Die Wirkung dieses fein vertheilten Kohlenstoffes zeigt sich darin, dass die  $k$ -Werthe der späteren, unter gleichen Bedingungen angestellten Versuche grösser sind als die der früher ausgeführten. Vergleiche der Versuche 2 und 1, sowie 4 und 3 lassen das sofort erkennen. Auf diese Wirkung ist es wahrscheinlich auch zurückzuführen, dass die Werthe der Geschwindigkeitsconstanten einen kleinen Gang aufweisen, dass sie nicht ganz constant sind.

Für diese »Störungen« des Reactionsverlaufes sind aber vielleicht auch noch andere Gründe maassgebend; bei den höheren Temperaturen dürfte sich wohl der Umstand geltend machen, dass das Einströmen des Gases und die Manipulationen bei der Einstellung des Manometers eine gewisse kurze Zeit in Anspruch nehmen, und dass während dieser halben Minute bereits ein kleiner Theil des Gases die Spaltung erfährt, sodass der Anfangswerth nicht ganz richtig ist. Diese Ungenauigkeit wird sich namentlich bei den Anfangsbeobachtungen geltend machen.

Beim Anblick der Curven sieht man, dass die Drucke anfänglich stark abnehmen, um sich dann asymptotisch einem Endwerthe zu nähern. Man muss erwarten, dass dieser Endwerth die Hälfte des Anfangswerthes darstellt, denn bei vollständiger Reaction giebt ein Volumen Monoxyd ein halbes Volumen Dioxyd. Der Endwerth beträgt indessen bei keinem unserer Versuche 50 pCt. des Anfangswerthes. Es sind

bei 445° . . . . .	37.6 bezw. 36.5 pCt.
» 360° . . . . .	45.0 bezw. 45.6 »
» 310° . . . . .	48.1 pCt.

Dieses Minus wird zum Theil von der ungenauen Bestimmbarkeit des Anfangswerthes herrühren. Eine einfache graphische Extrapolation genügt aber, um zu zeigen, dass diese Fehler so gross nicht sein können, dass die Abweichungen einen anderen Grund haben müssen. Bei einer umkehrbaren Reaction, wie sie bekanntlich die Spaltung des Kohlenoxyds ist — denn Kohlendioxyd giebt bei der Einwirkung auf Kohle Monoxyd —, liegt der Verdacht nahe, dass die Reaction nicht bis zu Ende gegangen, sondern bei einem Gleichgewichtszustand Halt gemacht hat. Die Spaltung muss um so unvollständiger sein, je höher die Temperatur ist, wie wir oben auseinandergesetzt haben. Auch dieser Forderung genügen unsere Ergebnisse. Wir müssen also auch bei unseren niedrigen Versuchstemperaturen bereits das Auftreten von Gleichgewichten zwischen dem Kohlenstoff und seinen beiden gasförmigen Oxyden annehmen. Die Anwesenheit von Nickel hat damit natürlich nichts zu thun.

Die Prüfung der Richtigkeit unserer Annahme gedenken wir in der Weise vorzunehmen, dass wir das bei 360° erhaltene Endproduct auf 445° erhitzen und zusehen, ob ausser der durch Temperaturzunahme bedingten und berechenbaren Drucksteigerung eine andere, aus der Umkehrung der Reaction resultirende auftritt.

Das Vorhandensein eines Gleichgewichtszustandes muss bei der Bestimmung der Geschwindigkeitsconstanten berücksichtigt werden: es würde zu einem Kleinerwerden der Anfangswerthe führen. Die verschiedenen Fehler, denen die Werthe von  $k$  unterworfen sind, werden sich übrigens zum Theil compensiren.

Unsere Beobachtungen über das Auftreten von Gleichgewichten bei den relativ niedrigen Temperaturen stehen im Widerspruch zu den Angaben Hrn. Boudouard's, welcher bei 445° eine vollständige Zersetzung des Monoxydes erhalten haben will.

Auch in Gegenwart von Kobalt haben wir die Reaction untersucht; wir möchten den erhaltenen Zahlen aber keinen zu hohen Werth beilegen, da es sich nachträglich herausstellte, dass das verwendete Kobaltnitrat Verunreinigungen (eine nicht unbeträchtliche Menge von Eisen) enthielt. Die Gegenwart dieser Verunreinigungen scheint nun starke Störungen des Vorlaufes herbeizuführen, denn aus den Constanten  $k$  lässt sich nicht entnehmen, ob die Reaction mono- oder bi-molekular verläuft.

Die Versuche sollen mit reinerem Materiale wiederholt werden. Der bisherige zeigt aber immerhin, dass das Kobalt dem Nickel an

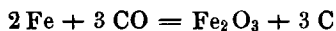
Wirksamkeit beträchtlich nachsteht, und aus diesem Grunde seien die Zahlenwerthe hier mitgetheilt.

## Kobalt.

Temperatur	Zeit Minuten	p	2p - p <sub>0</sub>	p	
				n = 1	n = 2
445°	0	833	833	—	—
	12	813	793	0.00409	0.00000505
	30	802	771	0.00257	0.00000321
	62	784	735	0.00202	0.00000258
	100	768	703	0.00168	0.00000222
	160	743	653	0.00152	0.00000207
	226	724	615	0.00134	0.00000188
	280	709	585	0.00128	0.00000182
	360	692	551	0.00115	0.00000171
	450	672	—	—	—
	510	665	—	—	—

Ein ganz anderes Bild des Reactionsverlaufes ergibt sich bei Gegenwart von metallischem Eisen. Der Unterschied liegt hauptsächlich darin, dass die Druckänderung überhaupt nicht aufhört, so lange noch Gas in dem Reactionsgefäss enthalten ist. Die gesammte Menge — nicht nur die Hälfte wie bei Gegenwart von Nickel — wird in festen Kohlenstoff übergeführt; natürlich geht die Bildung eines Eisenoxydes nebenher.

Die Thatsache, dass bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Eisen Eisenoxyd und Kohle entstehen, ist schon lange bekannt<sup>1)</sup>. Man darf aber den Vorgang nicht, wie es gewöhnlich geschieht, durch die Gleichung



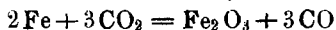
zum Ausdruck bringen; denn solange noch Gas vorhanden ist, hat man neben dem Kohlenmonoxyd stets eine bestimmte Menge des Dioxyds.

Die Reaction scheint vielmehr folgendermaassen zu verlaufen. Wir machen zunächst die stets erfüllbare Annahme, dass die Menge des vorhandenen Eisens sehr gross sei gegen die Menge des reagirenden Monoxydes. Dann wird zuerst, genau wie bei Gegenwart von Nickel, das Kohlenmonoxyd in Dioxyd und Kohle zerfallen. Dieser Process geht so lange fort, bis der Partialdruck des Dioxydes einen solchen Werth erreicht hat, dass es in den Stand gesetzt wird, das Eisen zu oxydiren.

<sup>1)</sup> Guntz, Bull. Soc. Chim. 7, 279 [1892].

(Bekanntermaassen<sup>1)</sup>) ist ja die Reduction des Eisenoxyds durch Kohlenmonoxyd eine umkehrbare Reaction. Reines Kohlendioxyd vermag metallisches Eisen zu oxydiren und geht dabei selbst wieder in Kohlenmonoxyd über. Beide Reactionen kommen zum Stillstand, wenn ein bestimmtes Verhältniss  $\text{CO}:\text{CO}_2$  erreicht ist, mit welchem Metall und Oxyd im Gleichgewicht sind. Verändern wir dieses Verhältniss künstlich, indem wir die Concentration der einen oder anderen Componente des Gemisches vergrössern, so findet wieder Reduction oder Oxydation statt, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Für die Theorie des Hochofenprocesses sind diese Thatsachen von grosser Wichtigkeit.)

Ist nun in dem von uns betrachteten Falle die Gleichgewichtskonzentration durch die Bildung von Dioxyd erreicht, so ändert die ganze Reaction ihren Charakter. Wird die Dioxydkonzentration durch weitere Spaltung von Monoxyd um einen ganz kleinen Betrag vergrössert, so fängt das Metall an, sich an der Reaction zu betheiligen und Dioxyd zu Monoxyd zu reduciren, welches nun seinerseits in Gegenwart der grossen Katalysatormengen wieder gespalten werden kann. Dieses Spiel setzt sich fort, bis die ganze gasförmige Phase schliesslich in Kohlenstoff überführt ist. Solange aber noch etwas Gas vorhanden ist, besteht in jedem Moment Gleichgewicht zwischen den festen Phasen, Metall und Oxyd und der gasförmigen Phase, d. h. das Gas enthält Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd stets in einem bestimmten constanten Verhältniss. Es ist dabei gleichgiltig, wie gross die Gesamtconcentration des Gases ist, denn der Vorgang



verläuft ja ohne Aenderung des Volumens.

Die Spaltungsreaction in Gegenwart von Eisen spielt sich also in zwei Theilen ab. Erstens, so lange noch Kohlenoxyd in genügender Menge vorhanden ist, dient das Eisen nur als Katalysator; im zweiten Theil, nach Erreichung der Gleichgewichtskonzentration  $\text{CO}:\text{CO}_2$ , nimmt es selbst an der Reaction in der oben angegebenen Weise theil.

Beim Nickel kommt nur die erste Phase des Processes in Betracht, da das Nickel ein so edles Metall ist, dass sein Oxyd durch Kohlenmonoxyd praktisch völlig reducirt wird, und dieser Vorgang praktisch nicht umkehrbar ist.

Die beiden Phasen des Processes erfordern natürlich, wenn man den zeitlichen Verlauf der Reaction, die Reaktionsordnung, kennen lernen will, eine gesonderte rechnerische Behandlung.

Wir wollen nun sehen, welche Beziehungen zwischen den beiden Theilen des Processes bestehen.

<sup>1)</sup> Vgl. Le Chatelier, Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques, S. 11. Paris 1888.

Im ersten Theil gilt genau das, was oben vor der Besprechung des Zerfalles in Gegenwart von Nickel ausgeführt ist, die Differentialgleichung

$$-\frac{dp}{dt} = k \cdot p^n$$

mit ihren integrierten Formen, für  $n = 1$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{2p - p_0},$$

für  $n = 2$

$$k = \frac{2}{t} \frac{p_0 - p}{p_0(2p - p_0)}.$$

Im zweiten Theile ist die Abnahme des Gasdruckes durch den jeweiligen Partialdruck des Kohlenoxydes und dieser durch das Gleichgewichtsverhältniss bzw. die Gleichgewichtskonstante

$$\frac{C_{CO}}{C_{CO_2}} = \eta = \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$$

bedingt. Der Partialdruck des Kohlenoxydes ist ein constanter Bruchtheil des Gesamtdruckes: Bezeichnen wir den Gesamtdruck mit  $P$ , die Partialdrucke der beiden Gase mit  $p_{CO}$  bzw.  $p_{CO_2}$ , so ist

$$P = p_{CO} + p_{CO_2} = p_{CO} \left( \frac{\eta + 1}{\eta} \right),$$

hieraus folgt

$$-\frac{dP}{dt} = K \cdot P^n = k \cdot p_{CO}^n = k \cdot \left( \frac{\eta}{\eta + 1} \cdot P \right)^n,$$

also

$$K = k \cdot \left( \frac{\eta}{1 + \eta} \right)^n.$$

Da wir  $K$  aus der zeitlichen Abnahme der  $P$ -Werthe,  $k$  aus dem der  $p$ -Werthe ermitteln können, so ist die Möglichkeit gegeben, aus der Beobachtung des Reactionsverlaufes nicht nur die Reactionsordnung, sondern auch das Gleichgewicht zwischen Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd in Gegenwart von Eisen und seinem Oxydationsproduct, das Hochofengleichgewicht, abzuleiten ein gewiss nicht uninteressantes Resultat.

Es ist nämlich die Gleichgewichtskonstante

$$\eta = \frac{\sqrt[n]{K}}{\sqrt[n]{k} - \sqrt[n]{K}},$$

bei einem monomolekularen Vorgang wird also

$$\eta = \frac{K}{k - K},$$

bei einem bimolekularen

$$\eta = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{k} - \sqrt{K}}.$$

Die Werthe von K ergeben sich aus den Gleichungen: für  $n = 1$

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{P_t},$$

für  $n = 2$

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{P_0 - P}{P_0 \cdot P}.$$

Den Angaben unserer Beobachtungsergebnisse möchten wir vorausschicken, dass die eigenartigen Verhältnisse, welche die Spaltung des Kohlenoxydes in Gegenwart von Eisen aufweist, am deutlichsten bei der Temperatur des siedenden Schwefels,  $445^\circ$ , zu Tage treten.

Wir können hier nicht sämtliche Versuchsreihen, welche wir angeführt haben, mittheilen. Wir wollen uns, um Platz zu sparen, darauf beschränken, die Beobachtungsdaten für wenige anzugeben, von den übrigen die Resultate graphisch darzustellen (Fig. III und IV).

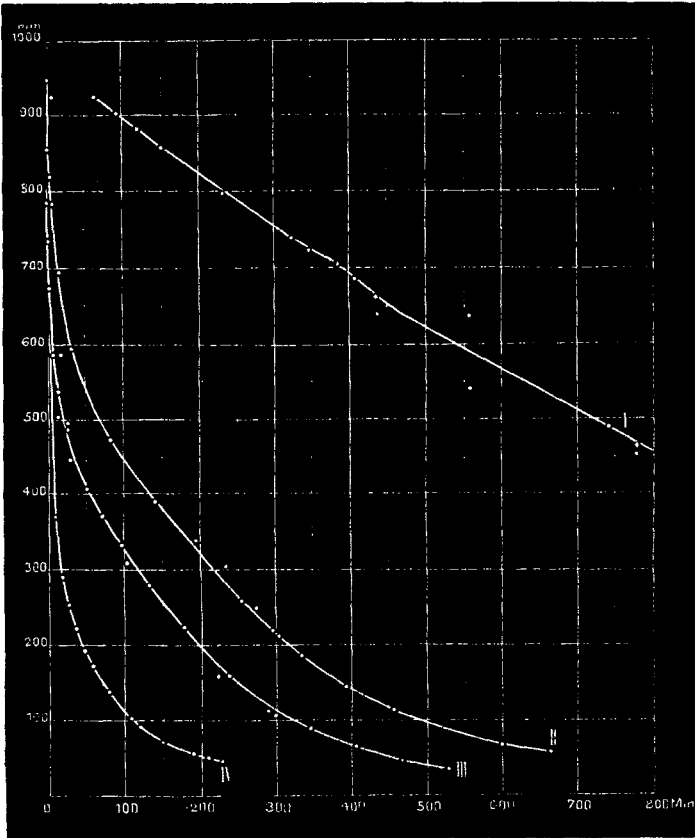


Fig. III.



Wir hatten bereits beim Nickel gefunden, dass Wiederholungen der Versuche mit demselben Katalysator eine Erhöhung der Wirksamkeit desselben mit sich bringen. Aehnliches findet sich auch hier wieder.

Abbildung III giebt den Reactionsverlauf bei drei hinter einander angestellten Versuchen mit trockenem Kohlenmonoxyd wieder. Das metallische Eisen ist vor den Versuchen nicht mit Wasserstoff in dem Gefäss behandelt worden, um kleine Spuren von Wasserdampf auszuschliessen. Die Curven I, II und III zeigen eine andauernde Vergrösserung der Reactionsgeschwindigkeit an, schliesslich erreicht diese ein Maximum, welches ungefähr der Curve III entspricht, um dann bei sehr oft wiederholter Benutzung wieder abzunehmen. Die gebildeten Oxydationsproducte des Eisens sind vor jeder Beobachtung durch mehrmalige kurze Behandlung mit frischem Kohlenoxyd in der Hitze reducirt worden. Also können die Veränderungen in der Wirksamkeit nur von der gebildeten Kohle herrühren; kleine Mengen beschleunigen, grosse verlangsamen die Reaction. Darin scheint ein Widerspruch zu liegen, der sich vielleicht so lösen lässt, dass kleine Mengen in die Form von Eisencarbid übergehen, dem eine besonders günstige Wirkung zukommt, grosse Kohlemengen dagegen den Katalysator überdecken und seine Wirkung abschwächen.

Curve IV zeigt die beschleunigende Wirkung kleiner Mengen von Wasserdampf; der Eisen-Bimsstein ist vor der Beobachtung einer Wasserstoffbehandlung im Reactionsgefäss unterworfen worden, und es sind minimale Wasserdampfmengen von dieser Behandlung zurückgeblieben. Bei Wiederholung des Versuches nach vorheriger Behandlung mit Kohlenoxyd nähert sich die neue Curve wieder der Curve III, die Menge des Wasserdampfes ist ja durch das Evacuiren und Füllen mit trockenem Gas vermindert worden.

Auch geringe Mengen von metallischem Quecksilber scheinen die katalytischen Wirkungen des Eisens wesentlich zu erhöhen; es ist uns gelungen, in relativ kurzer Zeit mit ihrer Hülfe totale Zersetzung des Gases zu erreichen, sodass in dem Reactionsgefäss nach dem Abkühlen fast absolutes Vacuum herrschte.

Für die Berechnungen haben wir nur solche Beobachtungen verwendet, für welche Constanz der Eisenwirkung erwiesen war.

In dem Reactionsgefäss befanden sich, genau wie bei den Nickelversuchen, 20 g Bimsstein mit einem Niederschlag von ungefähr 2 g metallischem Eisen.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der bei 445° und 508° ausgeführten Versuche zusammengestellt:

No.	Temp.	Zeit Min.	beob. p mm	2p - P <sub>0</sub>	k =		K =		7
					$\frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{2p - p_0}$	$\frac{2}{t} \frac{p_0 - p}{p_0(2p - p_0)}$	$\frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{P}$	$\frac{1}{t} \frac{P_0 - P}{P_0 \cdot P}$	
1	445°	0'	809.5	809.5	—	—	—	—	1.12
		4	735	661	<b>0.0102</b>	3.48 · 10 <sup>-5</sup>	—	—	
		8	669	529	<b>0.0107</b>	4.10	—	—	
		12	619	429	<b>0.0105</b>	4.56	—	—	
		16	570	331	—	—	—	—	
		22	525	241	—	—	—	—	
		38	453 =	P <sub>0</sub>	—	—	—	—	
		68	383	—	—	—	<b>0.00559</b>	1.34 · 10 <sup>-5</sup>	
		105	311	—	—	—	<b>0.00561</b>	1.54	
		165	220	—	—	—	<b>0.00527</b>	1.84	
		225	158	—	—	—	<b>0.00563</b>	2.20	
		300	106	—	—	—	<b>0.00554</b>	2.76	
		315	97	—	—	—	<b>0.00556</b>	2.92	
		2	508°	0'	637	637	—	—	
1	592			547	0.152	<b>2.58 · 10<sup>-4</sup></b>	—	—	
2	540			443	0.182	<b>3.44</b>	—	—	
3	507			377	0.175	<b>3.61</b>	—	—	
4	482			327	0.163	<b>3.72</b>	—	—	
8	421			—	—	—	—	—	
20	333			—	—	—	—	—	
50	248 =			P <sub>0</sub>	—	—	—	—	
60	229			—	—	—	0.00635	<b>3.35 · 10<sup>-5</sup></b>	
87	195			—	—	—	0.00650	<b>2.96</b>	
114	173			—	—	—	0.00563	<b>2.73</b>	
215	122			—	—	—	0.00430	<b>2.52</b>	
305	100			—	—	—	0.00356	<b>2.34</b>	
460	79			—	—	—	0.00278	<b>2.10</b>	

Wir sehen zunächst die bereits beim Nickel beobachtete Tatsache sich wiederholen, dass bei der höheren Temperatur eine andere Ordnung der Reaction besteht als bei der niedrigeren. Im allgemeinen steht die Wirksamkeit des Eisens hinter der des Nickels zurück. Gleichzeitig sehen wir, dass bei 445° in Gegenwart von Eisen die Reaction noch monomolekular verläuft, während sie in Gegenwart von Nickel bei der gleichen Temperatur bereits bimolekular ist. Bei 508° tritt aber auch hier die bimolekulare Reaction zu Tage. Es ist also nicht allein die Temperatur, sondern auch der Katalysator von Einfluss auf die Reaktionsordnung.

Weiter haben die Versuche gestattet, die Zusammensetzung des Gemisches von Kohlenmonoxyd und Dioxyd zu berechnen, welches mit Eisen und seinem Oxydationsproduct im Gleichgewicht ist. Der Berechnung der Constanten  $\eta$  sind die Mittelwerthe der Geschwindigkeitsconstanten, in Versuch 1

$$k = 0.01047 \text{ und } K = 0.00553,$$

für Versuch 2

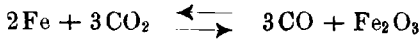
$$k = 0.000359 \text{ und } K = 0.0000258$$

zu Grunde gelegt worden.

Aus  $\eta$  folgt die Zusammensetzung des Gasmisches:

bei 445° 52.8 pCt. CO und 47.2 pCt. CO<sub>2</sub>  
 » 508° 47.1 » » » 52.9 » » »

Das Gleichgewichtsverhältniss  $\eta$  nimmt also nur wenig mit der Temperatur ab. Le Chatelier giebt in seiner oben citirten Monographie bereits an, dass das Hochofengleichgewicht von der Temperatur fast unabhängig sein müsste, da die Wärmetönung der Reaction



eine sehr kleine sei.

Merkwürdiger Weise stimmen unsere Daten leidlich mit einer Analyse Boudouard's überein, die er von einem Kohlenoxyd ausgeführt hat, welches bei 445° 6 Stdn. lang mit Eisen in Berührung war; er fand 47.7 pCt. Kohlenoxyd und 52.3 pCt. Kohlensäure. Er scheint dieses Resultat als unsicher verworfen zu haben, da er annimmt, dass die Reaction bis zur vollständigen Spaltung des Monoxydes verlaufen müsse. Dass er wirklich vollständige Ueberführung des Monoxydes in Kohle und Dioxyd fand, kann wohl nur auf Versuchsfehler zurückzuführen sein.

Ein Bild, wie der Reactionsverlauf sich bei verschiedenen Temperaturen gestaltet, giebt Abbildung IV.

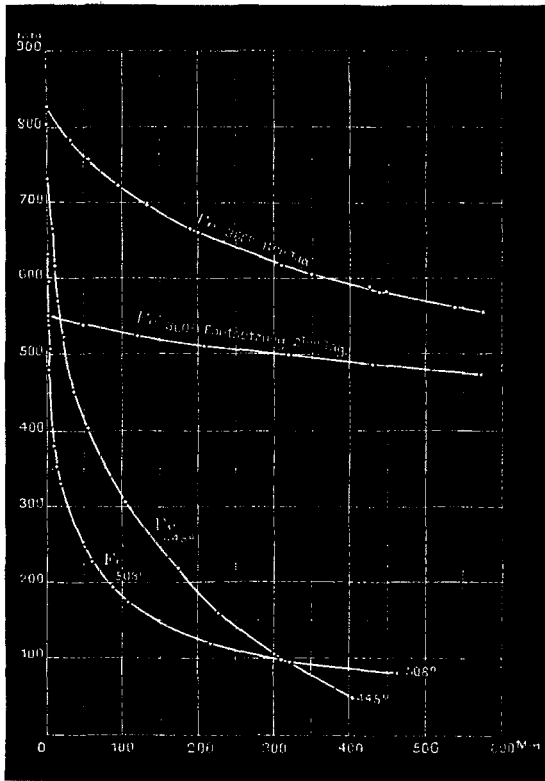


Fig. IV.

Es lassen sich nun übrigens die Bedingungen angeben, unter denen die Reaction in Gegenwart von Eisen ebenso ohne Mitbetheiligung des Metalles verlaufen wird wie beim Nickel.

Wie wir gesehen haben, ist das Gleichgewicht (CO, CO<sub>2</sub>, Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) von der Temperatur nur wenig abhängig, während das Gleichgewicht (CO, CO<sub>2</sub>, C) eine starke Abhängigkeit zeigt. Bei unseren Beobachtungen war das Gleichgewichtsverhältniss  $\left(\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}\right)_C$  immer kleiner als das Gleichgewichtsverhältniss  $\left(\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}\right)_{\text{Fe, Fe}_2\text{O}_3}$ ; in Folge dessen konnte eine sehr weitgehende Spaltung des Monoxydes stattfinden und ein hoher Partialdruck von Dioxyd sich ausbilden. Dieser Dioxydüberschuss bewirkt Oxydation des Eisens. Wenn wir die Temperatur steigern, so wächst  $\left(\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}\right)_C$  beträchtlich, und es wird ein Punkt eintreten, wo der Werth dieses Verhältnisses grösser wird als der von  $\left(\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}\right)_{\text{Fe, Fe}_2\text{O}_3}$ ; dann genügt der Dioxyd-Partialdruck nicht mehr, um das Eisen in die Oxydationsstufe überzuführen, die Reaction wird dann genau wie beim Nickel verlaufen. Die Spaltung des Monoxydes wird Halt machen, wenn sich Monoxyd, Dioxyd und Kohle mit einander im Gleichgewicht befinden.

Auch durch Verdünnung des Gasgemisches kann man theoretisch zu demselben Resultat kommen, denn das Gleichgewicht mit Kohle ist von der Gasconcentration abhängig. Im allgemeinen werden aber die Temperatureinflüsse von grösserer Bedeutung sein.

Wir haben auch bei 360° eine Beobachtungsreihe angestellt, welche in der folgenden Tabelle angegeben ist:

Temp.	Zeit Min.	p	2p - p <sub>0</sub>	k = $\frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{2p - p_0}$	K = $\frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{P}$	η
360°	0	830	830	—		
	30	786	742	<b>0.00374</b>		
	58	760	690	<b>0.00319</b>		
	97	725	620	<b>0.00301</b>		
	135	700	570	<b>0.00278</b>		
	160	685	480	<b>0.00342</b>		<b>0.117</b>
2. Tag	0	551			—	
	60	540			<b>0.000338</b>	
	120	528			<b>0.000357</b>	
	185	517			<b>0.000345</b>	
	320	502			<b>0.000291</b>	
	390	493			<b>0.000279</b>	
	575	474			—	
	620	472			—	

Der Vorgang ist also auch hier monomolekular.

Das Verhältniss  $\eta$  hat nun einen auffallend niedrigen Werth, aus welchem sich die Zusammensetzung des Gases zu 10.5 pCt. CO und 89.5 pCt. CO<sub>2</sub> berechnet. Mit Rücksicht auf die Forderung der Thermodynamik und das Ergebniss der bei höheren Temperaturen erhaltenen Resultate, die eine geringe Abhängigkeit des Verhältnisses von der Temperatur ergaben, giebt diese Abweichung zu denken.

Wir können sie uns nur so erklären, dass ein anderes Oxyd als bei höheren Temperaturen mit dem Gasgemenge und dem Metall im Gleichgewicht steht. Welches Oxyd das ist, wird sich allerdings kaum feststellen lassen. Ist diese Annahme richtig, so muss zwischen den Temperaturen 360° und 445° ein Umwandlungspunkt liegen.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die bei diesem Versuch nach 20 Stunden erhaltene Druckabnahme fast dem Endwerthe des bei der gleichen Temperatur angestellten Nickelversuches gleich kommt. Während wir dort eine Druckabnahme von ca. 45 pCt. beobachteten, haben wir hier 43 pCt. Die Druckabnahme erfolgte bei Abbruch unseres Versuches so langsam, dass es fast den Anschein gewinnt, als strebte der Druck einem bestimmten, in der Nähe befindlichen Endwerth zu.

Wir halten es zunächst für nicht ausgeschlossen, dass dieser scheinbare Stillstand der Reaction durch eine sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit bedingt ist; die Vorsicht gebietet aber, die Resultate eines lange Zeit fortgesetzten Dauerversuches abzuwarten, ehe man weitere Schlüsse zieht.

Auch die übrigen Metalle werden sich in ihrem Verhalten dem Kohlenoxyd gegenüber in zwei Gruppen scheiden lassen. Die edleren werden sich dem Nickel an die Seite stellen und nur Spaltung des Gases bewirken, während die unedleren, z. B. Mangan, ganz wie Eisen reagiren werden.

---

241. F. von Lepel: Die Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs durch elektrische Entladungen.

(Eingegangen am 7. April 1903.)

Die im Jahre 1897 von mir, diese Berichte 30 [1897], S. 1027, über diesen Gegenstand beschriebenen Versuche sind zwar noch zu keinem Abschluss gekommen, aber die kürzlich, diese Berichte 36 [1903], S. 438, erschienene Arbeit der HHrn. W. Muthmann und H. Hofer über denselben Gegenstand und die Veröffentlichungen der Atmo-