

**293. M. Mayer und V. Altmayer:  
Über das Methan-Gleichgewicht.**

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chem.-techn. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]  
(Eingegangen am 20. März 1907; mitgeteilt in der Sitzung am 15. April  
von Hrn. F. Weigert.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns in Gemeinschaft mit F. Henseling eine Synthese des Methans aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel, Kobalt oder Eisen durchgeführt. Die dadurch gewonnenen Beziehungen waren qualitativer Art, und es lag nahe, dieselben durch die Bestimmung des Methangleichgewichts



quantitativ festzulegen. Die Ermittlung des Gleichgewichts geschah mittels strömender Gase, das Gleichgewicht wurde von beiden Seiten also von  $CH_4$  resp.  $C + 2 H_2$  ausgehend im Temperaturintervall zwischen  $470^\circ$  und  $620^\circ$  festgestellt.

**Versuchsordnung.**

Die Figuren 1 und 2 auf S. 2135 zeigen die Versuchseinrichtung. Das aus Aluminiumcarbid durch Zersetzung mit Wasser dargestellte Methan wird zur Reinigung durch den mit Kupferoxyd beschickten Verbrennungsofen *A* geleitet. Das Gas passiert die Waschflaschen *B* und *C*, die mit konzentrierter Kalilauge resp. konzentrierter Schwefelsäure gefüllt sind, und tritt durch den Dreiweghahn *D* in den Gasometer *E*. Von dort aus wird das Gas je nach Bedarf durch die Dreiweghähne *D* und *F* in den kleinen Quecksilbergasometer *G*, dessen Niveauflasche *G'* sich auf einem beweglichen Stativ befindet, übergeführt. Dies geschieht, um später bei den Versuchen die Gasgeschwindigkeit leicht regulieren zu können. Das Gas tritt aus *G* durch den Hahn *F*, den mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Blasenähler *H*, den Regulierhahn *a* und durch den Dreiweghahn *K*, der Proben des Anfangsgases zu nehmen gestattet, in das Reaktionsrohr *L* ein. *c* ist ein mit konzentrierter Schwefelsäure gefülltes Manometer.

Das Reaktionsrohr bezw. der Ofen ist durch Figur 2 im Schnitt gegeben. Die Reaktionsrohre bestehen aus U-Röhren von schwer schmelzbarem Jenenser Glas und sind mit Nickel- resp. Kobalt-Tonscherben gefüllt, die im Reaktionsrohre selbst mit Hilfe von Wasserstoff reduziert werden. Die Art der Zuleitung des Wasserstoffes wird später bei der Handhabung der Synthese beschrieben. Die Dimen-

sionen des Reaktionsrohres sind in der Skizze vermerkt. Um den schädlichen Raum möglichst klein zu machen, haben wir *A* mit Glasstäben resp. Asbest ausgefüllt, *B* ist capillar gehalten. *C* ist ein eiserner Rührer mit vier Flügeln, der, wie Skizze I zeigt, durch den Elektro-

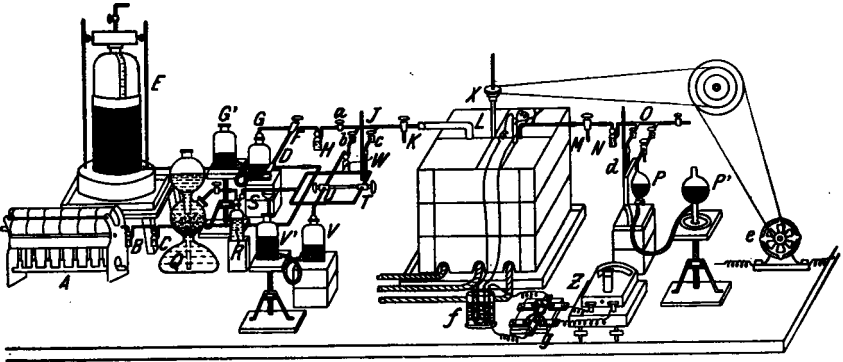


Fig. 1.

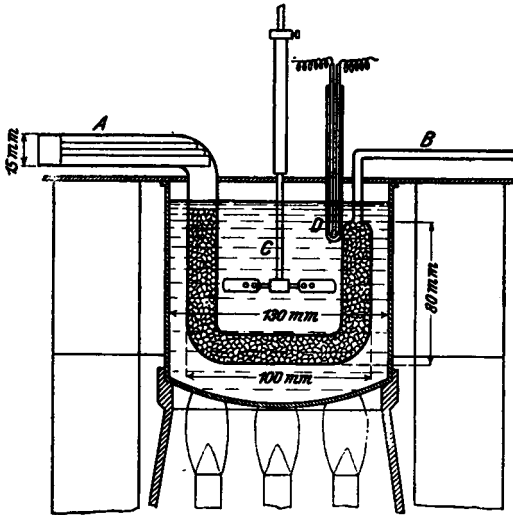


Fig. 2.

motor *e* angetrieben wird. *D* ist das Thermoelement, das in üblicher Weise durch Porzellancapillaren isoliert, in einer Röhre von schwer schmelzbarem Glas in das Bleibad eingeführt wird. Die Lötstellen des Thermoelements werden in der Anordnung *f* auf 0° gekühlt

und die Temperatur an einem Millivoltmeter *Z* abgelesen. Die abgelesene elektromotorische Kraft muß natürlich entsprechend dem Widerstand des Thermoelements korrigiert werden; dies geschah durch Kompensationsmessungen. Die Temperaturmessung war auf 2—3° genau. Als Erhitzungsgefäß für die Badflüssigkeit (Blei) dient ein emailliertes Blechgefäß von ovaler Form; die Erhitzung wird mit drei großen Teclu-Brennern durchgeführt. Das Bleibad selbst ist in einem Ofen von Ziegelsteinen vollständig eingebaut und oben mit Asbest abgedeckt. Im Bleibad herrscht durch die Rührung durchweg Temperaturkonstanz, wie durch öftere Messungen festgestellt wurde.

Das Endgas verläßt den Ofen, passiert Hahn *M*, Blasenähler *N* und das Capillarsystem *O*. Mit Hilfe der Quecksilberpipette *P P'* läßt sich unter Beobachtung des Manometers *d* (konz. Schwefelsäure) das Gas unter einem kleinen Überdruck gegen die Atmosphäre abnehmen.

Wird die Methansynthese durchgeführt, so wird erst in dem Reaktionsrohr Methan zwischen 400° und 600° in Kohlenstoff und Wasserstoff gespalten und zur besseren Verteilung des Kohlenstoffs auf dem Nickel einmal durch Hahn *K* und dann durch *M* die Gase durch das Rohr geschickt, bis das Gewicht des abgeschiedenen Kohlenstoffs ½ bis 1 g beträgt. Der Wasserstoff wird im Kippschen Apparat *Q* aus chemisch reinem Zink und Schwefelsäure entwickelt, passiert die mit Permanganatlösung gefüllte Waschflasche *R*, das Palladinröhrchen *S* und kann nun durch ein Capillarsystem je nach Stellung der Dreiweghähne *T* und *U* nach dem Quecksilbergasometer *V V'* resp. durch Blasenähler *W* und den Hahn *b* direkt in das Reaktionsrohr geleitet werden. (Letzteres geschah jeweils nur für die Reduktion der Nickel- resp. Kobaltscherben.)

Die Gasgeschwindigkeit betrug durchschnittlich 2—3 Blasen pro Minute, entsprechend 0.2—0.3 ccm. Mitunter blieben die Gase auch längere Zeit zur Einstellung im Reaktionsrohr stehen. Zu erwähnen ist noch, daß das Bleibad ununterbrochen Tag und Nacht geheizt wurde, um ein Springen des Reaktionsrohres beim Abkühlen zu vermeiden. Die Gasanalysen wurden sämtlich im Apparat von Pettersson-Drehschmitt<sup>1)</sup> in der von Haber und Allner<sup>2)</sup> verbesserten Form ausgeführt. Die Genauigkeit betrug 1/10 %.

Formel zur Berechnung des Gleichgewichts.

Nach van't Hoff ist

$$\frac{R d \ln K_p}{dT} = - \frac{Q_p(T)}{T^2} \dots \dots \dots (1).$$

<sup>1)</sup> Journ. f. Gasbel. 1889, 3.

<sup>2)</sup> Allner, Dissertation, Karlsruhe 1905. (Druck von R. Oldenbourg in München.)

Der Index  $T$  im Ausdruck  $Q_p$  zeigt die Abhängigkeit der Wärmetönung bei konstantem Druck von der Temperatur an. Gleichung (1) integriert und mit  $T$  multipliziert, ergibt<sup>1)</sup>

$$RT \ln K_p = \text{konst. } T - T \int \frac{Q_p(T)}{T^2} \cdot dT \dots (2).$$

Ferner ist nach van't Hoff:

$$A = RT \ln K_p - RT \sum \nu' \ln p' \dots (3).$$

$A$  bedeutet die maximale Arbeit, auch Reaktionsenergie (Haber) resp. freie Energie genannt.

Gleichung (2) in (3) eingesetzt, gibt:

$$A = \text{konst. } T - T \int \frac{Q_p(T)}{T^2} \cdot dT - RT \sum \nu' \ln p' \dots (4).$$

$Q_p$  ist als Funktion von  $T$  zu setzen gemäß dem Kirchhoffschen Satz auf Grund der Kenntnis des Unterschiedes der spezifischen Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe. Diesen Unterschied bezeichnen wir mit

$$\sigma'_p + \sigma''T + \sigma'''T^2.$$

Es kommen selbstverständlich die mittleren spezifischen Wärmen zwischen  $0^\circ$  abs. und  $T$  bei konstantem Druck in Betracht. Nach Kirchhoff ist die Wärmetönung der isotherm bei  $T$  verlaufenden Reaktion:

$$Q_p(T) = Q_0 + \sigma'_p T + \sigma'' T^2 + \sigma''' T^3.$$

Dieser Ausdruck wird in (4) eingesetzt und ergibt:

$$A = \text{konst. } T - T \int \frac{Q_0 + \sigma'_p T + \sigma'' T^2 + \sigma''' T^3}{T^2} \cdot dT - RT \sum \nu' \ln p' \dots (5).$$

Im Gleichgewicht wird  $A = 0$  und man erhält:

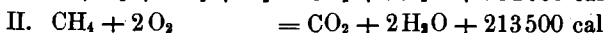
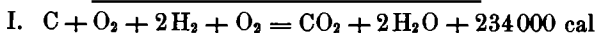
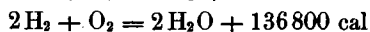
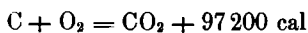
$$\text{konst. } T = T \int \frac{Q_0 + \sigma'_p T + \sigma'' T^2 + \sigma''' T^3}{T^2} \cdot dT + RT \sum \nu' \ln p' \dots (6).$$

Die Integration ergibt:

$$\text{konst. } T = -Q_0 + \sigma'_p T \ln T + \sigma'' T^2 + \frac{1}{2} \sigma''' T^3 + RT \sum \nu' \ln p' \dots (7).$$

Numerische Auswertung:

Die Wärmetönung des Prozesses  $C + 2H_2 = CH_4$  ergibt sich aus folgenden thermochemischen Daten. Es ist:



II—I: Bildungs- resp. Zerfallswärme des Methans

$$= \pm 20\,500 \text{ cal (bei } 18^\circ).$$

<sup>1)</sup> Die Bezeichnungweise ist aus Haber, Thermodynamik techn. Gasreaktionen (München 1905), übernommen.

## Spezifische Wärmen.

Um  $\sigma'_p$ ,  $\sigma'$  und  $\sigma''$  zu ermitteln, müssen wir die spezifischen Wärmen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Methan kennen. Es sei erwähnt, daß die Kenntnis der spezifischen Wärmen der Kohlenstoffarten resp. des Methans zu wünschen übrig läßt.

Die spezifische Wärme von Kohlenstoff (Holzkohle) hat Kunz<sup>1)</sup> bestimmt. Wir benützen seine Werte für 1 g Holzkohle zur Berechnung der mittleren spezifischen Wärme zwischen 0° abs. und T pro Atomgewicht. Die Umrechnung ergab:

$$c_m(0, T) = 2.0994 + 0.001736 T - 0.000000237 T^2.$$

Das dritte Glied kann für unsere Betrachtungen vernachlässigt werden.

Die spezifische Wärme des H<sub>2</sub> beträgt pro Mol nach Le Chatelier (für permanente Gase):

$$6.5 + 0.0006T.$$

Für die spezifische Wärme eines Mol CH<sub>4</sub> nehmen wir den von Wüllner ermittelten Wert:

$$9.106 \text{ (zwischen Zimmertemperatur und } 208^\circ).$$

Betrachten wir die Reaktion



so sind C + 2H<sub>2</sub> die verschwindenden Stoffe, CH<sub>4</sub> der entstehende.

Die Summe der spezifischen Wärmen von C + 2H<sub>2</sub> ist:

$$\text{pro Atomgewicht C (Kunz)} = 2.0994 + 0.001736 T$$

$$\text{pro 2 Mole H}_2 \text{ (Le Chatelier)} = 13.0 + 0.0012 T$$

---


$$C + 2H_2 = 15.0994 + 0.002936 T$$

$$CH_4 \text{ (Wüllner)} = 9.106$$


---

$$(c_{\text{versch.}} - c_{\text{entst.}}) = 5.9934 + 0.002936 T.$$

Setzen wir den Unterschied der spezifischen Wärmen in die oben angeführte Kirchhoffsche Gleichung ein, so ergibt sich für Methan:

$$Q_0 = 20500 - 291(5.9934 + 0.002936 \cdot 291)$$

$$Q_0 = 18507.$$

Somit ist in unserer Formel (7):

$$\text{konst } T = -18507 + 5.9934 T \ln T + 0.002936 \cdot T^2 + RT \ln \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} \quad (8).$$

Die im Temperaturintervall zwischen 470° und 620° mit Nickel als Katalysator durchgeführten Versuche sind in Tabelle I und II, die mit Kobalt in Tabelle Ia und IIa niedergelegt. Tabelle I und Ia umfassen die Ergebnisse des Methanzerfalls, II und IIa die Synthesen aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Die Versuche sind durchlaufend numeriert und nach steigenden Temperaturen geordnet. Reihe 1 umfaßt die Temperaturen in absoluten und Celsiusgraden, Reihe 2

<sup>1)</sup> Drudes Annalen 14, 328 [1904].

gibt die jeweils erhaltenen Partialdrucke<sup>1)</sup> von CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>. Die in Reihe 2 aufgeführten Zahlenwerte dienen dazu, der Formel (8) gemäß das Verhältnis der Partialdrucke  $\frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2}$  (Reihe 3),  $\lg K_p = \lg \frac{CH_4}{H_2^2}$  (Reihe 4),  $R \ln K_p$  (Reihe 5) und endlich die thermodynamisch unbestimmte Konstante (Reihe 6) festzulegen.

Tabelle I. Methanzerfall (Nickel als Katalysator).  
Mittlere Konstante: 21.6.

Nr.	Temperat.		Partialdrucke			$p = \frac{CH_4}{H_2^2}$	$\lg K_p = \lg \frac{CH_4}{H_2^2}$	$R \ln K_p$	Konstante
	°C	Ab-solut	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>				
1	475	748	0.7108	0.2559	0.0833	$\frac{0.7108}{0.2559^2}$	1.03561	+ 4.7222	21.8
2	475	748	0.7084	0.2469	0.9447	$\frac{0.7084}{0.2469^2}$	1.06524	+ 4.8572	21.9
3	508	781	0.4914	0.4095	0.0991	$\frac{0.4914}{0.4095^2}$	0.46694	+ 2.1292	20.6
4	508	781	0.5715	0.3561	0.0724	$\frac{0.5715}{0.3561^2}$	0.65388	+ 2 9816	21.5
5	536	809	0.5254	0.4504	0.0242	$\frac{0.5254}{0.4504^2}$	0.41329	+ 1.8846	21.5
6	536	809	0.5241	0.4143	0.0616	$\frac{0.5241}{0.4143^2}$	0.48479	+ 2.2106	21.8
7	567	840	0.4396	0.4812	0.0792	$\frac{0.4396}{0.4812^2}$	0.27840	+ 1.2695	22.0

Tabelle Ia. Methanzerfall (Kobalt als Katalysator).  
Mittlere Konstante: 21.1.

Nr.	Temperat.		Partialdrucke			$p = \frac{CH_4}{H_2^2}$	$\lg K_p = \lg \frac{CH_4}{H_2^2}$	$R \ln K_p$	Konstante
	°C	Ab-solut	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>				
1	475	748	0.6216	0.3109	0.0675	$\frac{0.6216}{0.3109^2}$	0.80827	+ 3.6856	20.8
2	506	779	0.4540	0.3586	0.1874	$\frac{0.4540}{0.3586^2}$	0.54784	+ 2.4981	20.8
3	536	809	0.4438	0.4013	0.1549	$\frac{0.4438}{0.4013^2}$	0.44025	+ 2.0075	21.6

<sup>1)</sup> Die Summe der Partialdrucke ist zu 1 Atm. = 750 mm (mittlerer Barometerstand für Karlsruhe) angenommen.

Tabelle II. Methansynthese (Nickel als Katalysator).  
Mittlere Konstante 20.8.

Nr.	Temperat.		Partialdrucke			$p = \frac{\text{CH}_4}{\text{H}_2^2}$	$\lg K_p = \lg \frac{\text{CH}_4}{\text{H}_2^2}$	R ln $K_p$	Konstante
	°C	Ab-solut	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>				
1	475	748	0.5115	0.4717	0.0168	$\frac{0.5115}{0.4717^2}$	0.36151	+ 1.6485	18.8
2	475	748	0.5034	0.4804	0.0162	$\frac{0.5034}{0.4804^2}$	0.33871	+ 1.5440	18.6
3	506	779	0.4192	0.4356	0.1452	$\frac{0.4192}{0.4356^2}$	0.34424	+ 1.5697	20.0
4	506	779	0.4059	0.5690	0.0251	$\frac{0.4059}{0.5690^2}$	0.09820	+ 0.4478	18.8
5	506	779	0.4684	0.4764	0.0552	$\frac{0.4684}{0.4764^2}$	0.31468	+ 1.4350	19.8
6	506	779	0.3574	0.4833	0.1593	$\frac{0.3574}{0.4833^2}$	0.18471	+ 0.8423	19.2
7	506	779	0.4638	0.4961	0.0401	$\frac{0.4638}{0.4961^2}$	0.27519	+ 1.2548	19.6
8	536	809	0.4018	0.5777	0.0205	$\frac{0.4018}{0.5777^2}$	0.08061	+ 0.3676	20.0*
9	536	809	0.4232	0.4865	0.0903	$\frac{0.4232}{0.4865^2}$	0.25239	+ 1.1509	20.7*
10	536	809	0.3753	0.4963	0.1284	$\frac{0.3753}{0.4963^2}$	0.18290	+ 0.8340	20.4*
11	536	809	0.4110	0.3810	0.2080	$\frac{0.4110}{0.3810^2}$	0.45200	+ 2.0611	21.6*
12	536	809	0.3713	0.4399	0.1888	$\frac{0.3713}{0.4399^2}$	0.28302	+ 1.2906	20.9*
13	536	809	0.4428	0.5425	0.0147	$\frac{0.4428}{0.5425^2}$	0.17747	+ 0.809	20.4*
14	536	809	0.4209	0.5529	0.0263	$\frac{0.4209}{0.5529^2}$	0.13888	+ 0.6333	20.2*
15	567	840	0.3768	0.5145	0.1087	$\frac{0.3768}{0.5145^2}$	0.15333	+ 0.6996	21.4*
16	567	840	0.3791	0.5475	0.0734	$\frac{0.3791}{0.5475^2}$	0.10199	+ 0.4651	21.2*
17	607	880	0.2682	0.6802	0.0516	$\frac{0.2682}{0.6802^2}$	0.76318-1	- 1.0799	21.1*
18	607	880	0.2583	0.7011	0.0406	$\frac{0.2583}{0.7011^2}$	0.72056-1	- 1.2742	20.9*
19	625	898	0.2025	0.7708	0.0267	$\frac{0.2025}{0.7708^2}$	0.53255-1	- 2.1315	20.6*

Tabelle IIa. Methansynthese (Kobalt als Katalysator).

Mittlere Konstante: 20.8.

Nr.	Temperat.		Partialdrucke			$p = \frac{\text{CH}_4}{\text{H}_2^2}$	$\lg K_p = \lg \frac{\text{CH}_4}{\text{H}_2^2}$	$R \ln K_p$	Konstante
	°C	Ab-solut	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>				
1	577	850	0.3002	0.6585	0.0413	$\frac{0.3002}{0.6585^2}$	0.84029-1	-0.7282	20.4
2	577	850	0.3255	0.6169	0.0576	$\frac{0.3255}{0.6169^2}$	0.93213-1	-0.3094	20.8
3	607	880	0.2828	0.6680	0.0492	$\frac{0.2828}{0.6680^2}$	0.80192-1	-0.9032	21.2
4	607	880	0.2672	0.7001	0.0327	$\frac{0.2672}{0.7001^2}$	0.73652-1	-1.2020	20.9

Die in der Tabelle I niedergelegten Versuche des Zerfalls am Nickel zeigen befriedigende Übereinstimmung, die daraus gewonnene mittlere thermodynamisch unbestimmte Konstante beträgt 21.6.

Tabelle II gibt die synthetischen Versuche. Wie wir ersehen, bleibt bei den ersten angeführten Synthesen das Methan hinter dem erwarteten Gehalt etwas zurück, und zwar sind es durchweg die Versuche, die zwischen 470° und 530° ausgeführt sind. Die bei höheren Temperaturen erhaltenen Werte stimmen genügend mit den aus den Zerfallsversuchen gewonnenen Resultaten überein. Vermutlich liegen die Konstanten bei niederen Temperaturen infolge der Reaktionsträgheit des Kohlenstoffs etwas zu tief. Die mittlere Konstante wurde aus den mit einem \* versehenen Versuchen berechnet und beträgt 20.8.

Um zu zeigen, daß das Nickel keinen spezifischen Einfluß auf das Gleichgewicht hat, wurden entsprechende Versuche auch mit Kobalt angestellt. Tabelle Ia und IIa geben die Konstanten des Zerfalls und der Synthese mit Kobalt als Katalysator.

Die Übereinstimmung mit den Versuchen am Nickel ist durchweg gut. Die mittlere Konstante der Tabelle Ia (Zerfall) ist 21.1, die der Tabelle IIa (Synthese) 20.8.

Um einen Einblick darüber zu gewinnen, inwieweit die von uns benutzten spezifischen Wärmen zu gebrauchen sind, haben wir uns der van't Hoff'schen Formel bedient:

$$R \ln \frac{K_c(T'')}{K_c(T')} = Q_m \left( \frac{1}{T''} - \frac{1}{T'} \right),$$



die es gestattet, durch die experimentelle Ermittlung von  $K_c$  bei den Temperaturen  $T'$  und  $T''$  die mittlere Wärmetönung  $Q_m$  zwischen  $T'$  und  $T''$  zu berechnen. Stellt man dann die Wärmetönung für die Mitteltemperatur zwischen  $T'$  und  $T''$  nach dem Kirchhoffschen Satz fest unter Benutzung der Differenz der spezifischen Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe, so erhält man immerhin einigen Anhalt über den Gang des Unterschiedes der spezifischen Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe mit der Temperatur. Die Schwierigkeit, die Änderung der spezifischen Wärmen mit Hilfe dieser Betrachtung exakt zu kontrollieren, liegt lediglich darin, daß  $K_c(T')$  und  $K_c(T'')$  dabei sehr genau bestimmt sein müssen, eine Bedingung, welche bei vorliegenden Versuchen wohl nicht vollkommen erfüllt ist.

Tabelle III.

Temperatur			$Q_m$ (van't Hoff)	$Q_m$ (Kirchhoff)
$T'$	$T''$	Mittel		
850 (Tab. IV, Vers. 2)	779 (Tab. III, Vers. 2)	815	26 184	25 341
898 ( » II, » 19)	781 ( » I, » 3)	840	25 540	25 613
880 ( » IV, » 3)	840 ( » II, » 16)	860	24 710	25 832
880 ( » IV, » 4)	748 ( » III, » 1)	814	24 371	25 330
880 ( » II, » 18)	809 ( » II, » 9)	816	24 317	25 668

Tabelle III gibt einige Beispiele berechnet nach van't Hoff und nach Kirchhoff. Die Abweichungen der Einzelwerte von einander sind nicht so groß, daß man hiernach die zur Berechnung angewandten spezifischen Wärmen als wesentlich unrichtig bezeichnen kann.

Aus den Mittelwerten der Konstanten der Tabellen I—IIa erhalten wir als thermodynamisch unbestimmte Konstante zur Berechnung des Gleichgewichts für beliebige Temperaturen 21.1. Also lautet unsere Gleichung:

$$21.1 + \frac{18507}{T} - 5.9934 \ln T - 0.002936 T = R \ln \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2^2}}.$$

Durch beliebiges Einsetzen der Temperaturwerte  $T$  können wir die Gleichgewichtskonstante  $p$  berechnen. Hieraus sind mit Hilfe einer quadratischen Gleichung die Gleichgewichtswerte für  $CH_4$  und  $H_2$  zu ermitteln. Tabelle IV gibt die mit der mittleren thermodynamisch unbestimmten Konstanten 21.1 berechneten Gleichgewichtszusammensetzungen im Temperaturintervall von 250—850° für 1 Atmosphäre Gesamtdruck.

Tabelle IV. Methangleichgewicht.

Temperatur		Berechnete Werte aus der Konstanten 21.1	
° C.	absolut	% CH <sub>4</sub>	% H <sub>2</sub>
250	523	98.79	1.21
300	573	96.90	3.10
350	623	93.12	6.88
400	673	86.16	13.84
450	723	76.80	23.20
475	748	69.86	30.14
500	773	62.53	37.47
506	779	60.71	39.29
536	809	51.16	48.84
550	823	46.69	53.31
567	840	41.26	58.74
577	850	38.22	61.78
600	873	31.68	68.32
607	880	29.40	70.60
625	898	24.75	75.25
650	923	19.03	80.97
700	973	11.07	88.93
750	1023	6.08	93.92
800	1073	4.41	95.59
850	1123	1.59	98.41

Figur 3 veranschaulicht das Bild der Kurve, die sich ergibt, wenn die Werte von 50° zu 50° aufgetragen werden.

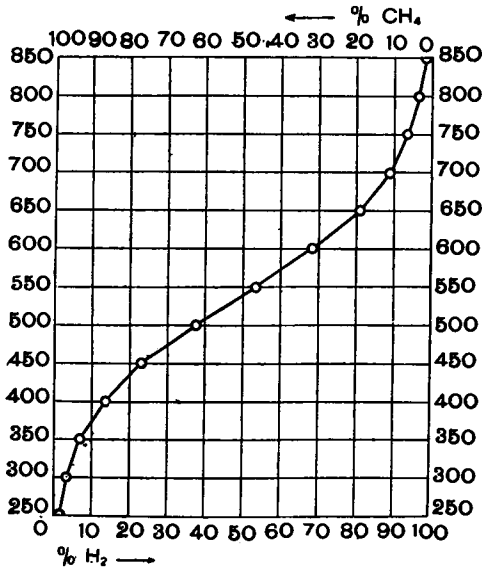


Fig. 3.

Wir sehen, daß bei der Temperatur von 250° die Methanbildung bis fast ans Ende der Gleichung verläuft, und daß bei 850° nur noch 1.5 % CH<sub>4</sub> beständig sind.

Bone und Jerdan<sup>1)</sup> haben Versuche über die Synthese des Methans bei 1200° gemacht, bei denen sie 1—2 % Methan finden. Nach den hier berichteten Ergebnissen kann dieses Methan nicht aus Kohlenstoff und Wasserstoff entstanden sein. Wahrscheinlich enthielt ihre Kohle Verunreinigungen, die Methan lieferten. Berthelots<sup>2)</sup> Versuch bei 1300° in Quarzgefäßen ergibt, daß bei Temperaturen von 1300° keine Spur von Methan mehr beständig ist, so daß auch hier nach die Bone und Jerdansen Versuche über die Synthese aus den Elementen hinfällig erscheinen.

#### 294. F. Haber und R. Le Rossignol: Über das Ammoniak-Gleichgewicht.

[Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 29. April 1907.)

Die folgenden Versuche sind aus der Absicht hervorgegangen, die Lage des Ammoniakgleichgewichts, welche Haber und van Oordt<sup>3)</sup> in der Nähe von 1000° der Größenordnung, aber nicht dem genauen Werte nach bestimmt hatten, bei verschiedenen Temperaturen schärfer zu ermitteln.

##### Die älteren Versuche.

Haber und van Oordt leiteten trocknes Ammoniak bei Atmosphärendruck und annähernd 1000° über fein verteiltes Eisen oder Nickel, entzogen dem Gasstrom das unveränderte Ammoniak durch Waschen mit einem bekannten Quantum titrierter Säure und führten ihn dann unter gleichen Bedingungen über einen zweiten Anteil desselben Katalysators. Das dabei neu gebildete Ammoniak wurde wieder mit titrierter Säure entfernt und der verbleibende Gasrest bestimmt. Das unzerfallene und das neu gebildete Ammoniak wurden mit Methylorange maßanalytisch bestimmt. Die Konstanz des Druckes war bei den einzelnen Versuchen innerhalb der barometrischen

<sup>1)</sup> Chem. News **73**, 151, **74**, 286; Journ. Chem. Soc. **71**, 41.

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. **1905**, 6, 183.

<sup>3)</sup> Ztschr. für anorgan. Chem. **43**, 111 [1905]; **44**, 341 [1905] und **47**, 42 [1905].