in üblicher Form. Diese Tatsache lässt sich aus folgender einfachen Analogie erklären. Denken wir z. B., dass wir in einen Raum, in welchem sich die Dissociationsprodukte NH_3 und H_2S neben dem festen Ammoniumhydrosulfid befinden, gewöhnliche Kohle hineinbringen. Weil die Kohle die Bestandteile der Gasgemenge NH_3 und H_2S in verschiedenen Mengen fortdauernd absorbiert, kann man keine Konstanz des Dissociationsproduktes erhalten, und das Massenwirkungsgesetz wird scheinbar seine Anwendbarkeit verlieren. Auf ähnliche Weise erklären sich die Störungen in unserem Falle, die durch die Adsorption von Bestandteilen der Gleichgewichtsflüssigkeit durch kolloidales Zinkhydrat entstanden sind.

12. Die folgende Zusammenstellung der erlangenen Schlüsse vom Standpunkte der Phasen-

lehre und in Anbetracht der beigegebenen Diagramme¹⁾ kann eine annähernde Uebersicht der Vorgänge liefern. Zahl der Stoffe ist in diesem Falle gleich drei ($ZnCl_2$, NH_3 , H_2O), Zahl der Freiheiten ist unter Voraussetzung angegeben, dass das Sol, sowie das Gel als je eine einzelne Phase zu betrachten sind (nach Vorschlag Vict. Henri, Compt. rend. 138, 757 [1904]).

(Eingegangen: 14. Februar.)

1) Die Zahlen für die Zeichnung der Diagramme sind aus den Tabellen 2, 4 und 6 entnommen; die NH_3 -Kurve des Gleichgewichtes im Bodenkörper ist, wegen der sehr kleinen und daher nicht vollständig zuverlässigen Werte, nur annähernd angegeben; Maassstab für das Gebiet des zurückkehrenden Niederschlages ist zweimal kleiner, als derjenige für andere Gebiete; alle anderen Angaben sind in der Fig. 82 (siehe S. 214) enthalten.

BEMERKUNGEN ZU DEM BERICHTE DES HERRN E. BAUR: UBER DIE REDUKTION DES EISENOXYDULS UND DIE DREI KOHLENSTOFFARTEN.

Von Rudolf Schenck.

In dem letzten Hefte der Z. f. Elektrochemie 12, 122 (1906) gibt Herr E. Baur eine Uebersicht über die von mir in Gemeinschaft mit Herrn W. Heller ausgeführten Untersuchungen (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 38, 2132 [1905]) und über die anschliessenden Ausführungen des Herrn A. Smits (ebenda 38, 4027 [1905]).

Der Leser kann leicht aus diesem Berichte den Eindruck gewinnen, als hätten wir es bei der Ausführung der Gleichgewichtsmessungen an der nötigen Umsicht und experimentellen Sorgfalt fehlen lassen. Dem gegenüber möchte ich energisch zum Ausdruck bringen, dass wir nichts versäumt haben, um die Druckmessungen nach allen Seiten gegen mögliche Einwände zu sichern.

Um das zu beweisen, will ich den bisher veröffentlichten kurzen Auszug aus der Inauguraldissertation des Herrn Heller, welcher lediglich den Zweck haben sollte, die Fachgenossen über die Ergebnisse unserer Versuche über den Kohlenstoff und den eingeschlagenen Weg zu orientieren, durch einige Nachträge und Bemerkungen ergänzen. Ueber die experimentellen Einzelheiten ist in der genannten Dissertation bereits berichtet, es soll aber die ausführliche Publikation der Versuchsdetails im Zusammenhange mit anderen, zu der angeschnittenen Frage in engster Beziehung stehenden und noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen später auch in leicht zugänglicher Weise erfolgen.

Herr Baur spricht die Vermutung aus, dass unsere, bei Gegenwart von Eisen, Oxydul und Kohlenoxydkohle gemessenen Drucke, die bei

höheren Temperaturen (um 700°) durch Erhitzen der drei festen Phasen im evakuierten Quarzrohr erhalten sind, gar nicht Drucke des monovarianten, totalen Gleichgewichtes sind, sondern dass das gefundene Gleichgewicht nur ein partielles zwischen dem Kohlenstoff und seinen beiden gasförmigen Oxyden sei, dass dieses Entgleisen durch eine Verarmung des Systems an Eisenoxydul hervorgerufen wäre. Gewiss besteht eine solche Gefahr, wir haben sie aber erkannt und haben die durch sie möglichen Fehler von vornherein durch die Versuchsanordnung unmöglich gemacht. In das Quarzrohr, welches einen Inhalt von nur 15 ccm hatte, wurden 0,5 g auf Bimsstein niedergeschlagenen metallischen Eisens gefüllt und dieses bei etwa 500° durch langes Behandeln mit immer neuen Kohlenoxydmengen fast vollständig in ein Gemenge von Eisenoxydul und graphitischen Kohlenoxydkohle übergeführt. Man kann sich leicht ausrechnen, dass die aus diesem Gemisch entwickelbare Gasmenge zu einer oftmaligen Füllung des Gasgefässes selbst bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur ausreichen würde. In der Tat erhielten wir, wenn wir nach Einstellung des Enddruckes das Rohr mit der Quecksilberpumpe evakuierten und eine neue Beobachtung vornahmen, weitere kräftige Gasentwicklung, die bei demselben Druck Halt machte, wie das erste Mal. Meist haben wir die Kontrolle der Richtigkeit der Druckwerte auf diese Weise dreimal hintereinander vorgenommen und gesehen, dass die Gleichgewichtsdrucke auffallend gut und schnell reproduzierbar sind, so dass an ihrer Richtigkeit ein Zweifel nicht bestehen kann.

Zudem ist der Gegenbeweis dadurch erbracht worden, dass die Zersetzung von reinem Kohlenoxyd in Gegenwart von metallischem Eisen und Oxydul zu denselben Drucken führt. Diese Versuche erfordern indes bei etwa 700° besondere Vorsichtsmaassregeln, denn wir sind bei diesen Temperaturen ganz in der Nähe desjenigen Gebietes angelangt, in dem die Zersetzungsbahn des reinen Kohlenoxydes von Atmosphärendruck nicht bei dem Drucke des totalen Gleichgewichtes, sondern bei einem Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff und seinen Oxyden Halt macht. Dieser Fehler ist dadurch umgangen worden, dass wir bei den hohen Temperaturen den Apparat unter einem höheren als Atmosphärendruck (bis zu 1000 mm) mit reinem Kohlenoxyd beschickt haben. Ausserdem haben wir bei diesem Vorgehen für die Gleichgewichtskurve nur solche Enddrucke verwendet, welche $\frac{1}{2}$ Atmosphäre kaum überschreiten, wie sich aus der Tabelle unserer Abhandlung (Bimssteineisen, Methode I) auf S. 2137 ersehen lässt. Bei noch höheren Temperaturen würde man diese Methode nicht mehr verwenden dürfen. Also auch hier sind wir durchaus umsichtig verfahren.

Auf die Reinheit des Kohlenoxydes, namentlich seine Freiheit von Luftresten, ist ganz besonderer Wert gelegt worden, das Gas wurde direkt aus Ameisensäure und konzentrierter Schwefelsäure entwickelt, sorgfältig gewaschen und getrocknet, durch lang anhaltendes Durchleiten die Gefässe von Luft befreit und zur Sicherung gegen ein Zurückströmen der Luft beim Füllen des evakuierten Rohres, in die Abzugsleitung eine weitere mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche eingeschaltet. Von der Verwendung eines Gasometers, bei dem durch Diffusion u. s. w. stets kleine Luftmengen in das Gas gelangen können, haben wir gänzlich abgesehen.

Es bleibt dann noch die Differenz zu besprechen zwischen unseren direkt beobachteten Werten und den von Baur¹⁾ und Glaessner aus ihren Gleichgewichtsmessungen an dem System Fe, FeO, CO, CO_2 und denen Boudouards an dem System C, CO, CO_2 graphisch ermittelten. Zunächst liesse sich gegen die Messungen der beiden ersten wenigstens bei den Temperaturen unter 700° der Einwand geltend machen, dass sie an Zahl sehr gering sind und ausserdem durchaus nicht übereinstimmen. Ich setze ihre Ergebnisse²⁾ hierher, indem ich augenfällige Druckfehler korrigiere und das Verhältnis $\eta = \frac{C_{CO}}{C_{CO_2}}$ berechne.

Nr.	Temperatur	Prozentgehalt an		η	$K = \frac{1 + \eta}{\eta^2}$	
		CO_2	CO			
VIII	630	34,9	65,1	1,86	0,827	$K_{VIII}:K_{IX}$
IX	630	41,6	58,4	1,40	1,224	1:1,47
X	540	25,0	75,0	3,00	0,44	$K_X:K_{XI}$
XI	540	36,5	63,5	1,74	0,905	1:2,06

Wenn wir uns erinnern, dass der Gesamtdruck von CO und CO_2 mit η und $\xi = \frac{C_{CO}^2}{C_{CO_2}}$ im folgenden Zusammenhange steht:

$$P = \xi \cdot \frac{1 + \eta}{\eta^2} = \xi \cdot K,$$

so würden die Drucke, die man aus den Zahlen von Baur und Glaessner ableiten kann, für gleiche Verhältnisse in demselben Verhältnis stehen, wie die K -Werte, also Abweichungen von etwa 33, bzw. 100% voneinander ergeben. In dem Temperaturgebiet, welches gerade besondere Wichtigkeit besitzt, zwischen 630° und 730° fehlen zudem Beobachtungen gänzlich. Man kann also von Rechts wegen diese Beobachtungen nicht verwenden, um an unseren Versuchen Kritik zu üben.

Wir wollen aber einmal annehmen, dass die Gleichgewichtsverhältnisse, wie sie die beiden Autoren durch ihren Kurvenzug zum Ausdruck bringen, tatsächlich zu Recht bestünden. Die Temperatur des totalen Gleichgewichtes zwischen den Stoffen C, Fe, FeO, CO und CO_2 wird dann gefunden durch den Schnitt der Kurve von Glaessner und Baur mit der Gleichgewichts-isobare des Systems C, CO und CO_2 , die von Boudouard¹⁾ bestimmt ist. Von praktischem Interesse sind die Isobaren für Atmosphärendruck und für den Druck von $\frac{1}{4}$ Atmosphäre (für den Hochofen). Die Kombination der beiden Kurven liefert das vollständige Gleichgewicht unter Atmosphärendruck bei 685°, das für $\frac{1}{4}$ Atmosphäre bei 650°.

Demgegenüber stehen unsere direkten Beobachtungen an dem System Fe, FeO , graphitische Kohle, CO und CO_2 mit den Temperaturen 775° und 675°. Also wie es scheint, ein Widerspruch zwischen den Resultaten.

Die Lage der Kohlenstoffgleichgewichts-isobaren ist nun, wie eine Ueberlegung ergibt, stark abhängig von der Art des verwendeten Kohlenstoffes. Wir müssen uns also davon überzeugen, welche Modifikation des Kohlenstoffes Boudouard für seine Untersuchungen benutzt hat. Aus seinen Arbeiten²⁾ geht hervor, dass er sich des Einflusses der verschiedenen Formen auf das Gleichgewicht nicht bewusst gewesen ist, dass er das Verhältnis $CO:CO_2$ bald in Gegenwart von CO -Kohle, bald von

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 361 (1903).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 359 (1903).

1) Bull. de la Soc. Chim. **23**, 140.

2) Bull. de la Soc. Chim. **21**, 465, 713.

Koks und Retortenkohle, bald bei Anwesenheit von Holzkohle zu bestimmen versucht hat. Am meisten hat er die letztere, unter anderen auch für eine von Baur und Glaessner benutzte Gleichgewichtstabelle, verwendet, also nicht graphitischen Kohlenstoff, sondern amorphen. Die Temperaturen von Baur und Glaessner sind also die Gleichgewichtstemperaturen von Eisen, Oxydul und den Gasen in Gegenwart von Holzkohle. Dass diese anders liegen müssen, als die für die Anwesenheit von graphitischer Kohle, ist ohne weiteres klar. Der Widerspruch zwischen den Resultaten ist also hinfällig.

Wir haben mit Holzkohle Messungen nicht vorgenommen, wohl aber mit der ihr nahestehenden amorphen Zuckerkohle, es ist nun von Interesse, deren Gleichgewichtsdruck mit den Werten von Baur und Glaessner zu vergleichen. Wir fanden dort:

für 1 Atmosphäre:

Zuckerkohle 650° Holzkohle (B. u. G.) 685°,

für $\frac{1}{4}$ Atmosphäre:

Zuckerkohle 570° Holzkohle (B. u. G.) 650°.

Herr Baur wird mir also wohl zugeben müssen, dass nach Lage der Verhältnisse, wenn wir von dem Viertelatmosphärendruck absehen, die Uebereinstimmung zwischen dem graphisch ermittelten und direkt beobachteten Punkte eine leidlich befriedigende ist. Dass die Holzkohle etwas andere Werte liefert als die Zuckerkohle, ist durchaus verständlich, es dürften wohl auch die einzelnen Holzkohlensorten untereinander verschieden sein, es wird dabei nicht nur die Holzart, aus der sie gewonnen wird, von Bedeutung sein, sondern auch die Temperatur, bei welcher die Verkohlung vorgenommen wurde, und die Dauer des Erhitzens. Welch grossen Einfluss diese Faktoren auf die Reaktionsfähigkeit des Kohlenstoffes haben, zeigen die Erfahrungen bei der Fabrikation des schwarzen Schiesspulvers.

Ich hoffe, durch die Aufklärungen die Fachgenossen davon überzeugt zu haben, dass unsere Versuche volles Vertrauen verdienen.

Ja, man könnte sogar noch weiter gehen, und in der angenäherten Uebereinstimmung zwischen Konstruktion und Beobachtung eine Gewähr dafür erblicken, dass wir bei den Versuchen mit den metastabilen Kohlenstoffmodifikationen die ihnen zugehörigen Gleichgewichtsdrucke tatsächlich erreicht haben. Dass wir sie erreichen konnten, liegt wieder an der Versuchsanordnung. Die Erreichung der hohen Drucke wurde durch den Umstand ermöglicht, dass die Gasentwicklung aus den festen Phasen relativ schnell, die Spaltung des Kohlenoxydes in Gegenwart von Eisen dagegen langsam verläuft, wie wir in unserer Abhandlung auf S. 2136 bereits mitgeteilt haben. Die Geschwindigkeit der Umwandlung des Kohlenoxydes in die stabile graphitische Modifikation hängt nun sehr von der Menge des anwesenden Metalles ab, hält man diese auf geringen Beträgen, so kann sich bequem das Gleichgewicht mit der metastabilen Modifikation ausbilden, ohne dass die Umwandlung in Graphit die Messungen stört. Diese Störung setzt erst ein, wenn die anwesende oder gebildete Menge von metallischem Eisen gross wird.

Aus dem Mitgeteilten dürfte hervorgehen, dass die Untersuchungen über die Gleichgewichte des Systems C , CO , CO_2 dringend einer Revision bedürfen, nicht nur im Interesse der Wissenschaft, sondern auch in dem der Technik. Um so erfreulicher ist es, dass A. Smits derartige Messungen in Aussicht stellt. Auch wir sind damit beschäftigt, Material für diese Untersuchungen zu liefern, indem wir die im totalen Gleichgewicht mit Fe , FeO und den verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen befindlichen Gase gasanalytisch untersuchen. Es liegt ja im Interesse der guten Lösung eines Problems, dass es von verschiedenen Seiten in verschiedener Weise in Angriff genommen wird.

Marburg, den 18. Februar 1906.

(Eingegangen: 20. Februar.)

TECHNISCHES REPERTORIUM.

NEUERUNGEN AUF DEM GEBIET DER AKKUMULATORENTECHNIK IM JAHRE 1905.

Von Dr. Max Roloff und Dr. Erich Siede.

Die Akkumulatorentechnik zeigt im letzten Jahr im wesentlichen dasselbe Bild wie früher: Eine Menge Anmeldungen und Erteilungen von Patenten auf Gitter verschiedener Konstruktion, auf Verbesserungen im Einbau u. s. w. jedoch wenig für Wissenschaft und Technik interessante Ergebnisse. Im Vordergrund des Interesses steht jetzt infolge des plötzlichen Aufschwunges der Automobilindustrie, der früher selbst von den grössten Firmen oft stiefmütterlich behan-

delte leichte Traktionsakkumulator. Wohl jede grössere Fabrik ist zur Zeit mit der Bearbeitung dieses Problems beschäftigt. Auf der Automobil-ausstellung im Landesausstellungspark zu Berlin im April 1905 hatten die Kölner Akkumulatorenwerke neben einzelnen Akkumulatoren auch einige Fahrzeuge ausgestellt, da diese Firma auch die Fahrzeugfabrikation in umfassendster Form aufgenommen hat. Die Akkumulatoren, die sie verwendet, sind ihre Typen W mit etwa