

Zur Kenntnis des Gleichgewichts bei der Reduktion von Zinndioxyd durch Kohlenmonoxyd.

VON W. FRAENKEL und K. SNIPISCHSKI.

Mit 2 Figuren und 4 Kurven im Text.

Bisher ist unseres Wissens nach nur bei der Reduktion der Oxyde des Eisens mittels Kohlenoxyd¹⁾ experimentell exakt versucht worden, die bei solchen Reduktionsreaktionen auftretenden Gleichgewichte zu bestimmen. Es lagen in diesem Falle sehr erhebliche Schwierigkeiten vor, deren restlose Überwindung bisher noch nicht vollständig gelungen sein dürfte.

Einfachere und übersichtlichere Verhältnisse waren bei der Reduktion von Zinnoxid mit Kohlenoxyd zu erwarten. Die Vermutung, daß in diesem Falle weder die Kohlenoxydspaltungsreaktion, noch die Bildung von festen Lösungen beim Bodenkörper, noch auch Carbidbildung eintreten würde, bestätigte sich. Es konnte gezeigt werden, daß die Bodenphase nur aus Zinndioxyd und Zinn bestand und schließlich war, wie ebenfalls vorauszusehen war, die Lage des Gleichgewichts nicht so stark nach einer Seite verschoben, daß dessen analytische Feststellung größere Schwierigkeiten gemacht hätte. Die Reaktion $\text{SnO}_2 + 2\text{CO} \rightleftharpoons \text{Sn} + 2\text{CO}_2$ ergibt die einfache Gleichgewichtsbedingung für konstante Temperatur:

$$\frac{C_{\text{CO}}}{C_{\text{CO}_2}} = \text{Konst.},$$

über deren Bestimmung bei verschiedenen Temperaturen die folgenden Seiten berichten.

In der Literatur war über dieses Gebiet fast gar nichts zu finden. GMELIN²⁾ hatten gefunden, daß SnO_2 durch CO zu Metall

¹⁾ Die letzte ausführliche Untersuchung von TERRES und PONGRACZ siehe Z. f. Elektrochem. 25 (1919), 386, wo auch die ältere Literatur.

²⁾ GMELIN-KRAUT-FRIEDHEIM, Handbuch, 7. Aufl., Bd. IV, 1, S. 275.

reduziert würde. LEPLEY und LAURENT¹⁾ geben an, daß ein aus Oxalsäure entwickeltes Gemenge von gleichen Teilen CO und CO₂ die gleiche Wirkung haben. L. BELL²⁾ gibt an, daß bei schwacher Rotglut CO SnO₂ nicht angreife. Jedoch findet, wie wir später sehen werden, bei dieser Temperatur wohl schon ein Angriff statt, wenn auch so außerordentlich langsam, daß eine Einwirkung am Bodenkörper erst nach einigen Tagen merkbar würde.

Zunächst wurden nun Vorversuche angestellt, einmal, um die Reduktion des Zinnoxids durch CO und die Oxydation des Zinns durch CO₂ zu konstatieren, dann um die ungefähre Lage des Gleichgewichtes festzulegen.

Zu diesem Zweck wurde eine bestimmte Menge SnO₂ (verwandt wurde ein äußerst fein verteiltes, rein weißes Präparat, das uns die Firma TH. GOLDSCHMIDT in Essen freundlichst zur Verfügung stellte und welches beim Glühen in Porzellantiegeln an der Luft nur einen Glühverlust innerhalb der Wägefehler zeigte) in einem Porzellanschiffchen bei den ersten Versuchen in einem gewöhnlichen Glasrohr, später in Verbrennungsröhren und Porzellanröhren mit einem CO-Strom behandelt. Zur Erhitzung wurde ein Lorenzofen verwandt. Die Temperatur wurde gemessen mittels eines Platin-Platinrhodium-Thermoelementes und eines Millivoltmeters.

Um zu erkennen, wann die Reduktion eine merkliche Geschwindigkeit bekomme, wurde hinter den Apparat eine Waschflasche mit Barytwasser geschaltet, welches, sobald CO₂ in merklichen Mengen gebildet wurde, sich zu trüben anfing.

Die ersten Versuche zeigten nun, daß bei etwa 600° das Barytwasser anfang sich zu trüben, bei 700° entstand ein dicker Niederschlag. Die Substanz im Schiffchen, deren Gewicht vor dem Versuch z. B. 0,9376 g betrug, hatte in 1½ Stunden um 0,0423 g abgenommen. Die Farbe war dunkelgrau geworden. Die Substanz war nicht mehr ein lockeres Pulver, sondern die Teilchen hingen aneinander, als wären ihre Oberflächen geschmolzen gewesen. Beim Übergießen mit konzentrierter HCl entwickelte sich Wasserstoff. Es hinterließ ein rein weißer Rückstand. Nach dem Abfiltrieren zeigte die Flüssigkeit die typische Stannosalzreaktion mit Sublimat. Es war also Zinn als Reduktionsprodukt entstanden. Kohle konnte auch nicht in geringsten Spuren nachgewiesen werden.

¹⁾ *Ann. de Chim. et Phys.* 65 (1837), 406.

²⁾ *Chemical News* 23 (1871), 258.

Nun handelte es sich darum, auch den umgekehrten Vorgang, die Oxydation von Sn durch CO_2 zu realisieren. Ein Versuch, Zinn in einem Schiffchen, ähnlich wie bei den vorhergehenden Versuchen zu behandeln, hatte überhaupt kein Ergebnis, da das Metall schmolz, sich zu einem einzigen großen Tropfen vereinigte, der sich an der Oberfläche mit einer grauen Haut überzogen hatte und so vor weiterer Einwirkung geschützt war. Als Ausgangsmaterial für diese Versuche wurde deshalb das Reduktionsprodukt von den vorigen Versuchen genommen und mit CO_2 behandelt. Es zeigte sich nun tatsächlich, daß durch die Einwirkung von CO_2 das Material vollkommen weiß wurde, d. h. das reduzierte Zinn wieder zu SnO_2 oxydiert war.

Um die ungefähre Lage des Gleichgewichts zu ermitteln, wurden Gasmische von CO und CO_2 verschiedener Zusammensetzung überleitet. Um zu erkennen, ob die Einwirkung des Gemisches eine oxydierende oder reduzierende war, wurde in einem Schiffchen dicht



Fig. 1.

nebeneinander, wie es Fig. 1 zeigt, je eine Lage graues reduziertes Produkt und weißes SnO_2 gebracht. Nach dem Versuch konnte man einfach mit dem Auge sehen, welcher Prozeß eingetreten war. Die Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

% CO	% CO_2	Temp.	Zeit in Minuten	Bemerkungen
50	50	750	30	Reduktion
50	50	800	70	"
67	33	780	60	"
30	70	780	60	"
20	80	790	40	"
5	95	920	180	Oxydation
33	67	920	150	Red. bis zu Metallkörnern
19	81	920	90	Oxydation
20	80	920	60	"

Das Gleichgewicht schien also zwischen 800 und 900° bei einer Zusammensetzung des Gases von 20% CO und 80% CO_2 zu liegen.

Der Bodenkörper.

Die Reduktion der SnO_2 zu Sn kann nun entweder direkt oder über das Zinnoxidul erfolgen. Um diese Frage zu entscheiden, wurde zunächst das SnO selber herangezogen. Dieses wurde anfangs hergestellt, indem Zinnchlorür mit kristallisierter Soda zusammengerieben, dann erhitzt, filtriert und gewaschen wurde. Jedoch löste sich dieses Präparat, ebenso wie ein gleich aussehendes von MERCK, in HCl nur unter Hinterlassung eines ziemlich starken Rückstandes von SnO_2 . Es gelang aber durch Abänderung einer der vielen von A. DITTE [Annales de Chemie et Physique 27 (1882), 162] gegebenen Vorschriften, auf schnelle und einfache Weise ein schönes Präparat von SnO herzustellen. Zinnchlorür wird in möglichst wenig konzentrierter HCl in der Hitze gelöst und mit einer Sodalösung so lange versetzt (Vorsicht! es tritt leicht Übersäuern ein, besonders solange sich noch Oxychlorid bildet), bis die Flüssigkeit gegen Phenolphthaleinpapier alkalisch reagiert (kein Lackmuspapier, da dieses schon einen zu geringen Überschuß des Alkalis anzeigt), die weiße milchartige Flüssigkeit dann auf einem Bad von gesättigter Kochsalzlösung (Siedepunkt 110°) in leichtem Sieden erhalten. Nach 2—3 Stunden hat sich der weiße Niederschlag in ein blaues metallglänzendes Pulver verwandelt, das durch mehrmaliges Dekantieren gewaschen und dann getrocknet wird. Dieses Präparat löst sich in Salzsäure mit ganz schwacher Opaleszenz. An ihm wurden die weiteren Arbeiten vorgenommen. Unter dem Mikroskop erwies es sich als aus lauter Würfeln von etwa $\frac{1}{4}$ mm Seitenlänge bestehend. Auch war es optisch-isotrop.

Schon A. DITTE (l. c.) hat gefunden, daß SnO bei höheren Temperaturen unbeständig ist. Er beschreibt, daß es etwas unter Rotglühhitze im Vakuum oder in indifferenten Gasen zu einem grünlichgrauen Pulver, aus dem an einzelnen Stellen Zinntröpfchen herausquellen, zerfällt, und zwar unter Dekrepitieren. Beim Behandeln mit Salzsäure hinterbleibt ein weißer Rückstand von SnO_2 , während grauer Zinnschwamm sich allmählich auflöst. Er wägt dann den Rückstand, und da er annimmt, daß dieser gemäß der Reaktion $2\text{SnO} = \text{SnO}_2 + \text{Sn}$ entstanden ist, errechnet er die diesem Rückstand entsprechende Menge von Zinn und nimmt dann den Rest als unverändertes SnO an. Er errechnet aus seinen Analysen ein molares Verhältnis des Zinndioxydes zu dem unveränderten Zinnoxidul von 1 : 2 und nimmt an, daß die beiden zu einem Oxyd

Sn_3O_4 (2SnO , SnO_2) verbunden seien. Wir konnten den Zerfall zwischen 510 und 530° auch beobachten. Es entsteht ein gleichmäßiges graues Pulver, ohne Zinntröpfchen, das etwas zusammenbackt. Das Dekrepitieren trat bloß beim MÉRCKSchen Präparat (unterhalb der Zerfallstemperatur) auf und zwar so stark, daß die meisten Glasröhren zerstört wurden. Bei kristallisierten Präparaten tritt bei etwa 300° etwas Ähnliches auf: bei Erschütterungen lösen sich einzelne Teilchen los und springen in die Höhe, was wir auf das Entweichen von Resten von Feuchtigkeit zurückführen, da sich manchmal in kalten Teilen des Rohres nach dieser Erscheinung ein Beschlag von Wasser zeigte. Bei einem Versuch wurde die Erhitzung mehrere Tage durchgeführt; das Präparat hatte jetzt ein etwas helleres Aussehen. Das Glas jedoch war ganz braun geworden, und zwar, wie man an einzelnen Bruchstücken sehen konnte, nun in den inneren Teilen nach Art einer Überfangglasur. Die innere Seite des Glases hatte im reflektierten Licht einen grauen metallischen Schimmer. Die analytische Untersuchung des Zinnpräparates durch Behandeln mit HCl auf Wasserstoff (von dem metallischen Zinn entwickelt) und unlöslichen Rückstand (SnO_2) sowie die beim Lösen gebildete Zinnchlorürmenge führte zu keinen reproduzierbaren Werten. Offenbar reduziert der entstehende Wasserstoff je nach zufälligen Umständen mehr oder weniger SnO_2 . Beim Behandeln des Präparates mit Chlor in der Kälte konnte aber gut reproduzierbar mit fast quantitativer Ausbeute als Rückstand eine Menge SnO_2 erhalten werden, die die Hälfte des ursprünglichen Zinns enthielt, so daß die Zerfallsreaktion sich als nach der Gleichung $2\text{SnO} = \text{Sn} + \text{SnO}_2$ vollziehend nachgewiesen wurde.

Da also das SnO bei hoher Temperatur nicht beständig ist, so kam SnO als Bodenphase für unsere Versuche nicht in Betracht.

Daß sich bei der Reduktion von SnO_2 metallisches Zinn gebildet hatte, war schon angegeben worden. Eine quantitative analytische Untersuchung des Bodenkörpers zeigte eine H_2 -Entwicklung, die also mit Sicherheit freies Zinn anzeigte. Bei längeren Reduktionsversuchen, auch mit Gasgemischen, die eine nur wenig höhere Konzentration an CO , als dem Gleichgewicht entspricht, enthielten, zeigte sich sogar das Auftreten von Metallkörnern.

Das Gleichgewicht.

Zur exakten Feststellung des Gleichgewichtes von beiden Seiten her wurde folgende Versuchsanordnung angewandt (siehe Fig. 2).

In einem schräg gestellten Ofen (die schräge Stellung begünstigt die thermische Rührung) befanden sich drei Hartporzellanrohre von ca. 17 mm innerem und 21 mm äußerem Durchmesser, einseitig geschlossen. Ihre Länge betrug bei den ersten Versuchen 30 cm, später 40 cm. Sie steckten ca. 20 cm weit im Ofen drin. Die längeren Rohre haben den Vorteil, daß man mehr Gas für die Analyse erhält.

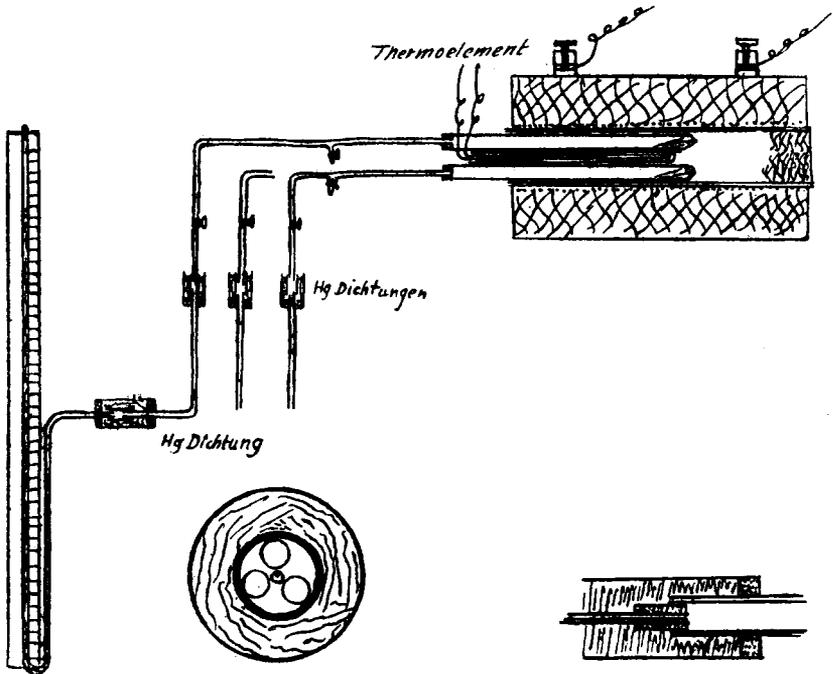


Fig. 2.

Fig. 2a. Kittdichtung.

Der Abschluß der Rohre erfolgte in folgender Weise: Ein T-Stück aus Kapillarglas mit zwei Hähnen versehen (siehe Fig. 2) wurde mittels eines Korkstopfens in die Mündung des Porzellanrohres eingeführt (siehe Fig. 2a). Um das Porzellanrohr kam ein Stück Glasrohr, das unten mit Isolierband am Porzellanrohr abgedichtet wurde. In dieses Rohr wurde dann eine Masse, bestehend aus zwei Teilen weißem Bienenwachs und drei Teilen Kolophonium, hineingegossen, so daß sie den Stopfen ganz bedeckte. Diese Dichtung bewährte sich sehr gut. Natürlich müssen diese Kittdichtungen gekühlt werden. Dies geschah ganz einfach, indem sie mit Filtrierpapier umwickelt wurden, auf das langsam Wasser

tropfte. Die Stelle blieb immer ganz kalt, die Korke kohlten auch bei den höchsten Temperaturen im Ofen nicht an. Das eine der mit Hähnen versehenen Enden des *T*-Stückes war mittels eines Schlauches (Glas an Glas) mit dem Manometerrohr verbunden. Um den Schlauch befand sich Hg als Dichtung. Diese Anordnung hielt vollkommen dicht.

Als Bodenkörper wurde das oben beschriebene Reduktionsprodukt verwandt. Anfangs war es in einem Schiffchen untergebracht, um die Gewichtszu- und -abnahme verfolgen zu können; es stellte sich jedoch heraus, daß infolge der schrägen Stellung doch immer etwas herausfiel, und so wurde die Substanz einfach in das Rohr hineingebracht.

Das zu den Versuchen nötige Kohlenoxyd wurde anfangs in einem Ballon über Wasser aufbewahrt. Jedoch war hier das Gas meistens lufthaltig (vielleicht kam dies vom Wasser). Deshalb wurde später das Kohlenmonoxyd direkt dem Entwicklungsapparat entnommen und das Gas über Natronkalk und Chlorcalcium direkt in das Porzellanrohr geleitet, nachdem die Entwicklungsanlage vorher eine halbe Stunde lang mit dem Gas ausgespült war.

Die Kohlensäure, die auf gleiche Weise eingeführt wurde, war aus ausgekochtem Marmor und ausgekochter Salzsäure in einem Krepsschen Apparat entwickelt worden.

Vor dem endgültigen Versuch wurde das Rohr immer zweimal mit dem Gase durchgespült. Es wurde in dasselbe Rohr immer abwechselnd bei dem einen Versuch CO , beim folgenden CO_2 gebracht. Zum Abnehmen des Gases nach beendetem Versuch bedienten wir uns eines pipettenartigen Gefäßes von ungefähr 100 ccm Fassungsvermögen, das oben und unten mit je einem Kapillarahn versehen war. Dieses Rohr wurde mit Quecksilber gefüllt, dann mittels einer Quecksilberdichtung mit dem freien Ende des *T*-Stücks verbunden, der Hahn nach dem Manometer zu geschlossen, die anderen Hähne so geöffnet, daß dieses Gefäß mit dem Reaktionsraum kommunizierte und dann durch Senken eines Niveaugefäßes das Gas angesaugt. In diesem Gefäß wurde dann das Gas bis zur Analyse aufbewahrt, die spätestens am nächsten Tage ausgeführt wurde. Nachdem alle Hähne geschlossen waren, wurde die Verbindung mit dem Manometer wieder hergestellt. Auch die Buntebürette wurde mit Hg gefüllt, und zwar so, daß die obersten 0,2 ccm Wasser, welches mit CO_2 gesättigt war, enthielten. So wurde erreicht, daß das Volumen in der Bürette über einem Wassermeniscus

abgelesen und dem Gas keine Gelegenheit gegeben wurde, seinen CO_2 -Gehalt merklich zu verändern. Das Gas wurde so übergedrückt, daß es am Schluß in der Bürette unter Druck stand, der sich dann durch das obere Gefäß ausgleichen konnte.

Es fand sich bei der Analyse außer CO_2 und CO in der Bürette immer noch ca. 1 ccm Luft ($\text{O}_2 + \text{N}_2$ im Verhältnis 1 : 4). Wenn auch dieser Luftgehalt auf die Analysenresultate keinen Einfluß hat, so lag es uns doch daran, zu untersuchen, woher diese Luftreste stammten. Aus dem Porzellanrohr konnten sie nicht kommen, da bei 700 oder 1000° CO neben O nicht in merklicher Menge bestehen kann. Diese Luft kam einmal aus den Kapillarröhren, in deren äußeren Teilen sich ja Luft befinden mußte. Noch von einer anderen Stelle her konnte Luft in die Pipette eindringen, was leider erst am Ende der Versuche bemerkt wurde. Zum Verbinden des Auffangrohres mit dem Niveaugefäß diente nämlich ein Stück dicken Druckschlauches, dieses war an einem Glasrohr befestigt und an diesem wieder ein dünner Schlauch, der zum Niveaugefäß führte. Es wurde nun bemerkt, daß infolge des zum Absaugen nötigen Unterdruckes (das Hg aus der Pipette konnte nicht so schnell folgen) im dünnen Gummischlauch sich ein luftleerer Raum bildete. Trotz der Drahtligaturen scheint hier etwas Luft eingedrungen zu sein. Jedoch, wie schon oben gesagt, stand das O_2 zu dem N_2 im Verhältnis 1 : 4, woraus geschlossen wurde, daß in den eigentlichen Reaktionsgasen keine merkbaren Mengen überschüssigen Stickstoffs vorhanden waren.

Zur Gasanalyse wurde nach dem Ablesen des Volumens das Hg durch Wasser ersetzt (verwandt wurde ganz kurz vor der Analyse gründlich ausgekochtes Leitungswasser, das bis auf $\frac{1}{2}^\circ$ mit der Zimmertemperatur in Übereinstimmung gebracht wurde und in kleinen Kölbchen so aufbewahrt wurde, daß das Wasser bis in den Hals hinein stand und an dieser kleinen Oberfläche in der kurzen Zeit praktisch keine Luft aufnehmen konnte), die Kohlensäure wurde durch NaOH (10%ig), der Sauerstoff mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Vorschrift von FRANZEN) und schließlich das CO zuerst mit älterer, dann mit frischer Cu_2Cl_2 -Lösung (nach der Vorschrift im Lehrbuch von TREADWELL) absorbiert und das Volumen immer über Wasser abgelesen. Die gefundenen Mengen CO und CO_2 wurden summiert und auf dieses Volumen die Prozentzahlen bezogen. In der schließlichen Tabelle wurde die Zahl auf $\frac{1}{2}\%$ abgerundet.

Das Volumen des analysierten Gases betrug 15—20 ccm. Ein

Meßfehler von 0,1 ccm, mit dem hier zu rechnen ist, macht $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ % aus. Dazu kommt noch, daß es sehr zweifelhaft ist, ob das Gas, welches sich in den Verbindungskapillaren zwischen Hahn und Porzellanrohr befindet, sich an der Reaktion beteiligt. Die Kapillare ist etwa 13—15 cm lang, ihr Querschnitt 1 qmm, das macht ein Volumen von ca. 0,15 ccm, hier ca. 1%. Die Differenz zweier Parallelversuche beträgt in den Analysen 1—2%.

Die Temperaturmessung geschah wieder mittels eines Thermo-elementes Platin-Platin-Rhodium; als Korrektur wurde die Hälfte der Temperatur der kalten Lötstelle addiert und die so gefundene Temperatur auf 5° abgerundet. Genauere Temperaturmessungen sind bei dieser einfachen Anordnung nicht durchzuführen. Das Thermoelement wurde durch die Erstarrungspunkte von Cu, Sb und Pb geeicht. Die Messungen an sich sind, wie schon oben gesagt, auf etwa 5° genau. Dazu kommt noch, daß wir die Temperatur nicht im Reaktionsraum selber, sondern neben den Versuchsrohren im Ofen gemessen haben. Der gesamte Fehler ist deshalb auf 10° zu schätzen.

Für die Versuche bewährten sich am besten Öfen mit Chrom-nickeldraht, die den Vorteil haben, daß der Widerstand fast konstant bleibt und bei hohen Temperaturen keine Umwandlungen im Draht-material eintreten. Wenn der Strom in der Leitung keine zu großen Schwankungen aufwies, blieb der Ofen innerhalb 10° ohne Regulierung konstant. Sonst mußte mit der Hand nachreguliert werden. Bei ganz hohen Temperaturen wieder wurde gewöhnlicher Nickeldraht genommen.

Während der Versuche wurde von Zeit zu Zeit der Stand der Manometer, des Millivoltmeters und die Temperatur der kalten Löt-stelle gemessen. Als Beispiel für eine solche Beobachtung ist auf Tabelle 2, Versuch E 6, der willkürlich herausgegriffen wurde, und

Tabelle 2. Versuch E VI.

Datum	Uhr	Amp.	MV	kalte Lötst.	Manometer			Bemerkungen
					3	2	1	
17. II. 22	2 ⁵⁰	4,6	6,95	19	760	736	728	Rohr 1 gef. mit Kohlendioxyd
	6 ⁰⁰	4,6	6,99	—	755	738	725	Rohr 2 gef. mit Kohlenmonoxyd
	8 ¹⁵	4,6	6,92	19	752	738	722	Rohr 3 gef. mit Kohlendioxyd
18. II. 22	9 ⁰⁰	4,6	7,0	20	753	740	724	
	11 ⁵⁵	4,6	7,06	18	751	741	723	
	12 ¹⁰	—	—	—	470	—	—	
	12 ³⁰	—	—	—	—	447	—	
	12 ⁴⁵	—	7,08	—	—	—	383	

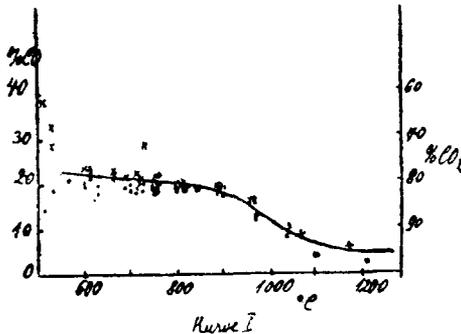
in Tabelle 3 die dazu gehörige Analyse angegeben. Der Augenblick, in dem das Gas entnommen wurde, ist durch den plötzlichen Fall des Manometers angedeutet. Die Skala des Manometers ist etwas

Tabelle 3.
Analyse E VI.

Rohr Nr.	I		II		III	
	ccm	%	ccm	%	ccm	%
mit NaOH absorb.	9,61	81,5 CO ₂	10,53	81,7 CO ₂	9,91	82,2 CO ₂
„ Na ₂ S ₂ O ₃ „	0,23	—	0,19	—	0,22	—
„ Cu ₂ Cl ₂ „	2,08	18,5 CO	2,36	18,3 CO	2,15	17,8 CO

willkürlich (um einige Zentimeter verschoben), da sie für eine andere Stellung der Manometerrohre angebracht war. Da sich bei den Versuchen herausstellte, daß keine Druckänderung eintrat, wurde es auch unterlassen, die Angaben zu korrigieren. In Tabelle 4 sind die so erhaltenen Resultate zusammengestellt, eine kurze Beschreibung der Versuchsbedingungen ist in der Erläuterung dazu gegeben. In der ersten Spalte ist die Nummer des Versuches angegeben, in der nächsten das Ausgangsgas, wobei *M* Kohlenmonoxyd bedeutet, *D* Kohlendioxyd, dann folgen der Reihe nach die Versuchsdauer in Stunden, die Temperatur und die Analysenresultate für CO und CO₂. Die Mittelwerte der Konstanten $K = \frac{CO}{CO_2}$ sind in der Tabelle 4a für verschiedene Temperaturen zusammengestellt.

Die gefundenen Werte sind außerdem in Kurve 1 graphisch zusammengestellt.



In Tabelle 2 sieht man, daß der Druck während des Versuches im großen und ganzen konstant ist. Kleine Schwankungen verlaufen parallel kleinen Temperaturschwankungen und sind durch diese ohne weiteres zu erklären. Diese Druckkonstanz zeigt deutlich, daß der

Tabelle 4.

Nr. des Vers.	Ausg.-Gas	Vers.-Dauer	Temp.	% CO	% CO ₂	Nr. des Vers.	Ausg.-Gas	Vers.-Dauer	Temp.	% CO	% CO ₂
AI 1	M	4	820	20	80	Ea I 1	M	21	810	20	80
AI 2	D	4	820	17	83	Ea I 2	D	21	810	18	82
AII 1	D	16	700	19,5	80,5	Ea I 3	M	21	810	18	82
AII 2	M	16	700	20	80	Ea II 1	D	22	750	17,5	82,5
BI 1	D	10	730	20	80	Ea II 2	M	22	750	20	80
BI 2	M	10	730	24	76	Ea II 3	D	22	750	19	81
BII 1	M	12	580	38,5	61,5	Ea III 1	M	47	700	19,5	80,5
BII 2	D	12	580	16,5	83,5	Ea III 2	D	47	700	18,5	81,5
BII 3	M	12	580	21,5	78,5	Ea III 3	M	47	700	20,5	79,5
BIII 1	D	8	820	18	82	Ea IV 1	D	234	510	15	85
BIII 2	M	8	820	17	83	Ea IV 2	M	234	510	38	62
BIII 3	D	8	820	13,5	86,5	Ea V 1	M	24	565	21	79
BIV 1	D	13	580	21,5	88,5	Ea V 2	D	24	565	20,5	79,5
BIV 2	M	13	580	33,5	66,5	Ea V 3	M	24	565	22	78
BIV 3	M	13	580	34	66	Ea VI 1	D	24	690	19	81
C 1	M	12	605	28	72	Ea VI 2	M	24	690	21	79
C 2	D	12	605	20	80	Ea VII 1	M	95	610	22	78
C 3	M	12	605	41	59	Ea VII 2	D	95	610	21	79
DI 1	M	19	720	26	74	Ea VII 3	M	95	610	23	77
DII 1	D	23	730	19,5	80,5	FI 1	D	72	725	18,5	81,5
DII 2	D	23	730	19,5	80,5	FI 2	D	72	725	20,5	79,5
DII 3	M	23	730	28	72	FI 3	M	72	725	20,5	79,5
DIII 1	M	21	760	21,5	78,5	FII 1	M	23	845	18	82
DIII 2	M	21	760	21	79	FII 2	D	23	845	18	82
DIII 3	D	21	760	18,5	81,5	FIII 1	D	20	890	18	82
DIV 1	D	20	800	18	82	FIII 2	M	20	890	18,5	81,5
DIV 2	D	20	800	19,5	80,5	FIV 1	M	24	965	16	84
DIV 3	M	20	800	19	80	FIV 2	D	24	965	16,5	83,5
EI 1	M	47	660	21	79	GI 1	M	26	750	21,5	78,5
EI 2	D	47	660	21,5	78,5	GI 2	D	26	750	20,5	79,5
EI 3	M	47	660	22	78	GII 1	D	23	890	18,5	81,5
EII 1	D	48	630	19	81	GII 2	M	23	890	19	81
EII 2	M	48	630	17,5	82,5	GIII 2	D	20	945	17,5	82,5
EII 3	D	48	630	21	79	GIV 1	D	23	970	13	87
EIII 1	M	70	530	32,5	67,5	GIV 2	M	23	970	11,5	88,5
EIII 2	D	70	530	18,5	81,5	J 1	M	8	1065	7	93
EIII 3	M	70	530	29,5	70,5	J 2	D	14	1100	4	96
EIV 1	D	47	605	30	80	J 3	M	5	1175	5,5	94,5
EIV 2	M	47	605	23,5	76,5	J 4	D	3	1210	3,5	96,5
EIV 3	D	47	605	19,5	80,5	L 3	M	4	895	19	81
EV 1	M	23	750	18	82	L 4	D	4	895	18	82
EV 2	D	23	750	18	82	L 5	M	4	930	16,5	83,5
EVI 1	D	22	805	18,5	81,5	L 6	D	4	930	16,5	83,5
EVI 2	M	22	805	18,5	81,5	L 7	M	4	970	16	84
EVI 3	D	22	805	18	82	L 8	D	4	970	12,5	87,5
EVII 1	M	47	710	22	78	L 9	M	4	1040	10	90
EVII 2	D	47	710	18,5	81,5	L 10	D	4	1040	8	92
EVII 3	M	47	710	19,5	80,5						

Erläuterungen zu Tabelle 4.

Versuche A—C. Die Versuchsdauer ist noch zu kurz, es kommt noch zu keinem richtigen Gleichgewicht. Die Versuche wurden nicht in die Kurve eingezeichnet.

Versuche D. 2 g des Bodenkörpers werden in einem Schiffchen im Rohr untergebracht.

Versuche E und Ea. Von jetzt ab wird die oben beschriebene Kittdichtung und Anordnung zur Gasentnahme verwandt. Das Rohr ist gefüllt mit ca. $1\frac{1}{2}$ g Substanz ohne Schiffchen.

Versuche F. In jedem Rohr sind 7 g Substanz untergebracht.

Versuche G. Es wurden zwei neue je 40 cm lange Porzellanrohre verwandt. Die Füllung besteht aus einer Mischung von $\frac{1}{2}$ g Reduktionsprodukt und 1 g Zinndioxyd.

Versuche I. Die Substanz ist in einem Schiffchen untergebracht. Der Heizdraht aus Nickel ist direkt um das Porzellanrohr gewickelt. Beim Versuch, die Temperatur von 1300° zu erreichen, ging der Ofen in der Nacht durch. Das Schiffchen war im Rohr festgeschmolzen.

Versuche L. Es wurde versucht, den Abfall der Kurve genauer festzulegen. Als Bodenkörper wurde ein Gemisch von 10 g Zinndioxyd + 1 g Reduktionsprodukt benutzt. Die beiden Anfangsversuche verunglückten und werden deshalb nicht angeführt.

Tabelle 4 a.

$$K = \frac{C_{CO}}{C_{CO_2}}$$

Temp.	K	Temp.	K
600	0,28	950	0,18
650	0,27	1000	0,13
700	0,27	1050	0,09
750	0,26	1100	0,07
800	0,25	1150	0,06
850	0,23	1200	0,05
900	0,22		

Kohlenoxydzerfall, also die Reaktion $2 CO = CO_2 + C$, die ja von der Kohlenoxydseite her unter Volumenverminderung verlaufen müßte, bei unserer Reaktion nicht eintritt. Aus der bekannten Gleichgewichtslage der Kurve dieses Zerfalls (BOUDOUARD) kann man ersehen, daß es sich, wenn diese Reaktion einträte, um sehr merkliche Druckänderungen handeln müßte. Die geringe Druckänderung, die im Anfang der Versuche, wie man auch in Tabelle 2 sieht, oft zu konstatieren ist, kann mit diesem Zerfall schon darum nicht zusammenhängen, weil auch bei Versuchen, in denen das Gleichgewicht von der CO_2 -Seite erreicht wurde, die gleiche Erscheinung, ein schwacher Abfall, festzustellen war. Diese Druckabnahme läßt sich am einfachsten dadurch erklären, daß im Anfang etwas Gas durch den Bodenkörper adsorbiert wird. Einmal nämlich, beim Anheizen eines neuen Versuches, konnte die Beobachtung gemacht werden (es war das Rohr mit Gas von etwa $\frac{1}{2}$ Atmosphäre Druck gefüllt gewesen), daß der Druck zunächst langsam anstieg, dann aber plötzlich abfiel, um dann wieder anzusteigen. Ein zu diesem Zweck angestellter Versuch zeigte die Adsorption noch deutlicher. Es wurde nach Abschluß der Versuchsreihe H das Rohr gründlich (eine halbe

Stunde lang) ausgepumpt, dann CO_2 bis zu $\frac{1}{2}$ Atmosphäre eingelassen und der Druck beobachtet. Die Versuchstemperatur war 710° .

Zeit	Millivolt	Manometer
	6,00	407,5 mm
1 Min.	—	406,0 "
2 "	—	406,0 "
5 "	—	404,5 "
20 "	5,98	402,0 "
38 "	6,00	400,5 "
58 "	6,00	400,0 "

Der Druckabfall ist hier sehr schön zu sehen. Er trat nur dann ein, wenn vor dem Versuch gründlich ausgepumpt wurde. In der Kälte konnte die Erscheinung nicht konstatiert werden, was zeigt, daß es der Bodenkörper und nicht der Korkstopfen ist, welcher diese Adsorption hervorruft.

Stellen wir die Resultate aus der Tabelle zu einer Kurve zusammen, so sehen wir, daß alle beobachteten Gleichgewichtswerte (die Kreise bedeuten die von der CO_2 -Seite her erhaltenen Resultate, die Kreuze die Werte von der CO -Seite her) sämtlich sich einem einheitlichen Kurvenzuge mit einer Genauigkeit, die der oben beschriebenen Fehlergrenze entspricht, gut anschließen, obwohl der Bodenkörper hinsichtlich seiner Menge und Zusammensetzung weitgehend verändert wurde. Hieraus ersieht man also, daß ein wirkliches von beiden Seiten her zu erreichendes Gleichgewicht vorliegt, das, wie es die Theorie verlangt, unabhängig ist von der Menge und Zusammensetzung des Bodenkörpers; ferner ersehen wir aus der Kurve, daß im Temperaturbereich bis ungefähr 900° (Versuche A bis G) die Gleichgewichtskurve mit steigender Temperatur annähernd gradlinig ist und mit nur schwacher Neigung nach höheren CO_2 -Konzentrationen zu verläuft. Dieser Gang hängt mit der sehr geringen Wärmetönung der Reaktion (siehe weiter unten) zusammen. Da die Kurve bei den Werten in der Gegend von 900 (Versuche F IV und G IV) bereits eine etwas stärkere Neigung anzudeuten schien, wurde die Untersuchung auch noch auf höhere Temperaturen ausgedehnt (Versuche I und L). Dabei zeigte es sich, daß oberhalb 900° eine sehr starke Richtungsänderung der Kurve zu höheren CO_2 -Werten eintritt. Infolge der größeren Neigung macht sich der Temperaturmeßfehler auf diesem Teil der Kurve stärker bemerkbar, so daß die Reproduzierbarkeit der Werte nicht mehr so gut war, wie bei den tieferen Temperaturen. Die Werte oberhalb 1100 bedürfen noch einer Bestätigung, was wegen Materialmangel

bisher noch nicht ausführbar war. Es hat den Anschein, als ob bei höheren Temperaturen die Kurve sich asymptotisch einem Gleichgewichtswerte von sehr hoher Kohlendioxydkonzentration nähert. Das Zinn wird also bei diesen höheren Temperaturen wesentlich edler. Womit dieser plötzliche stärkere Abfall der Kurve zusammenhängt, konnte nicht einwandfrei festgestellt werden. Sollte es sich dabei um eine polymorphe Änderung des Zinnoxys handeln, worüber wohl Vermutungen geäußert, aber nichts Exaktes festgestellt worden ist, so hätten wir nicht eine Richtungsänderung der Kurve, sondern einen Knickpunkt zu erwarten. Die Versuche in dieser Gegend reichen aus dem oben erwähnten Grunde nicht aus, um dies definitiv zu entscheiden.

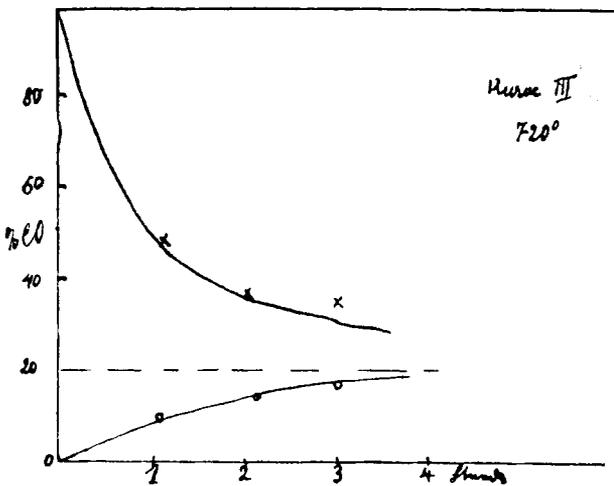
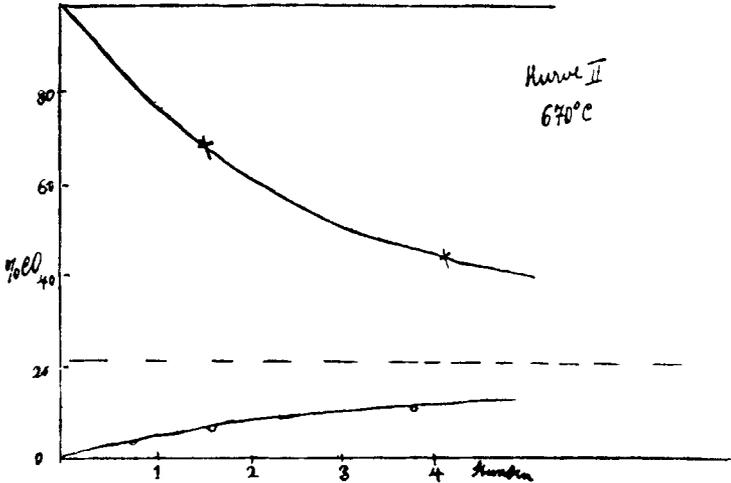
Die Geschwindigkeit der Reaktion.

Unsere Versuche hatten gezeigt, daß die Erreichung des Gleichgewichtes bei Temperaturen über 550° in experimentell gut durchführbaren Zeiten zu ermöglichen ist. Man war also nicht gezwungen, das Gleichgewicht dadurch festzustellen, daß man von beiden Seiten her die Änderung der Konzentration mit der Zeit aufnahm und die beiden Kurven bis zum Gleichgewicht extrapolierte, eine Methode, die häufig zur angenäherten Bestimmung von Gleichgewichten angewandt wird. Trotzdem war es von Interesse, die Geschwindigkeit einer solchen Reaktion zu verfolgen, namentlich auch hinsichtlich

Tabelle 5.

Nummer des Versuchs	Ausgangsgas	Versuchsdauer	Temp.	% CO	% CO ₂	
H I 1	D	3 ^h 18 ^m	755	3,5	96,5	Kurve 2
H I 2	M	3 ^h 15 ^m	755	22,7	77,3	
H II 1	M	2 ^h 14 ^m	755	23,9	76,1	
H II 2	D	2 ^h 20 ^m	755	17,1	82,9	
H III 1	D	3 ^h 36 ^m	755	18,7	81,3	
H III 2	M	4 ^h 10 ^m	755	21,4	78,6	
H IV 1	M	45 ^m	755	50,9	49,1	Kurve 3
H IV 2	D	45 ^m	755	12,7	87,3	
H VI 2	D	45 ^m	670	3,2	96,8	
H IIX 1	M	4 ^h 10 ^m	670	44,2	55,8	
H IIX 2	D	3 ^h 45 ^m	670	11,3	88,7	
H X 1	M	1 ^h 32 ^m	670	68,1	31,9	
H X 2	D	1 ^h 35 ^m	670	6,2	93,8	Kurve 4
H XII 1	M	1 ^h 6 ^m	720	48,0	52,0	
H XII 2	D	1 ^h 2 ^m	720	9,2	90,8	
H XIV 1	M	2 ^h 1 ^m	720	37,0	63,0	
H XIV 2	D	2 ^h 5 ^m	720	14,2	85,8	
H XV 1	D	3 ^h	720	17,5	82,5	
H XV 2	M	3 ^h	720	35,0	64,4	

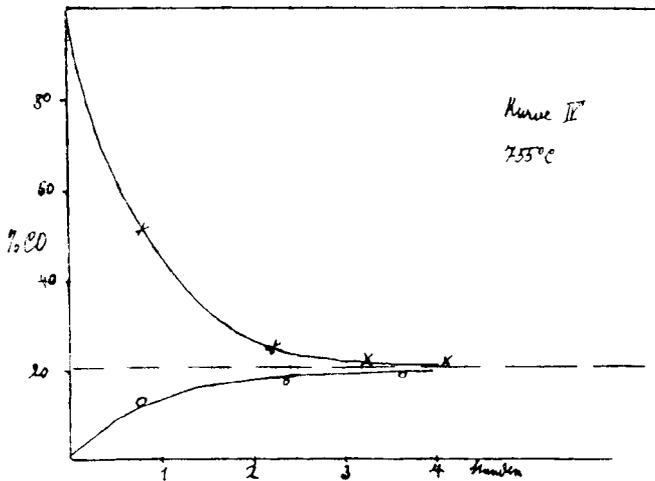
ihres Temperaturkoeffizienten. Die Temperaturkonstanz von nur 5° war hier nicht so sehr hinderlich, da bei heterogenen Reaktionen die Geschwindigkeit mit der Temperatur nicht so stark zunimmt. Die gefundenen Werte (Versuchsreihe H, Tabelle 5, Kurven 2, 3 und 4)



wurden je in einer Kurve zusammengestellt, auf der zu ersehen ist, daß die Konzentrationen von beiden Seiten her sich asymptotisch dem Gleichgewichtswert nähern. Außerdem konnte aus den Kurven die Halbwertszeit, d. h. diejenige Zeit, in der die Konzentration die Hälfte

desjenigen Wertes erreicht, den sie im Gleichgewicht hat, entnommen werden. Diese beträgt

bei 670° etwa 2 1/2 Stunden
 „ 720 „ 3/4 „
 „ 755 „ 1/2 Stunde.



Bei tieferen Temperaturen wird die Geschwindigkeit, wie man auch aus Tabelle 3 ersieht, sehr viel kleiner. Bei ca. 600° gebraucht die Einstellung des Gleichgewichts Tage, bei 500° Wochen.

Thermochemie der Reaktion.

Die Wärmetönung der Reaktion $\text{Sn} + 2\text{CO}_2 = \text{SnO}_2 + 2\text{CO}$ läßt sich aus den Bildungswärmen der einzelnen Stoffe berechnen. Für Zimmertemperatur wurden folgende Bildungswärmen den LANDOLD-BÖRNSTEINschen Tabellen entnommen:

Bildungswärme der SnO_2 aus flüssigem Zinn	137460 cal
(Bildungswärme aus festem Zinn	135800 „)
Schmelzwärme des Zinns	1660 „)
Bildungswärme von 2CO	52600 „
Bildungswärme von 2CO ₂	188600 „

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Reaktionswärme zu

$$137460 + 52600 - 188600 = + 1460 \text{ cal.}$$

Da diese Wärmetönung sich aber als Differenz von sehr viel größeren Zahlen errechnet und wesentlich kleiner ist, als die Summe der Fehler der einzelnen Bestimmungen, so besteht keinerlei Sicherheit für ihren Zahlenwert. Außerdem ist über den Gang der spezifischen Wärmen nichts Genaueres bekannt, so daß also eine Umrechnung auf höhere Temperatur illusorisch wird. Das Vorzeichen der Reaktionswärme steht mit den Versuchsergebnissen insofern im Einklang, als bei steigender Temperatur das Gleichgewicht sich nach der Reduktionsseite verschiebt. Andere Folgerungen ließen sich aus den unsicheren Werten nicht ziehen, vor allem war von vornherein zu vermuten, daß der Versuch einer Berechnung des Gleichgewichts nach dem Nernsttheorem nicht zur Übereinstimmung mit der Erfahrung führen würde, und in der Tat zeigte sich auch, daß bei Anwendung der Näherungsgleichung völlig abweichende Werte erhalten wurden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde das Gleichgewicht der Reaktion $\text{SnO}_2 + 2\text{CO} \rightleftharpoons \text{Sn} + 2\text{CO}_2$ studiert und gefunden, daß dieses Gleichgewicht von beiden Seiten her erreichbar und von Menge und Zusammensetzung des Bodenkörpers unabhängig ist.

2. Die Veränderung des Gleichgewichtes mit der Temperatur wurde festgestellt, wobei sich ergab, daß die Gleichgewichtskonzentration an Kohlendioxyd mit steigender Temperatur bis zu 900° nur sehr wenig zunimmt, dann aber plötzlich schnell ansteigt, um schließlich asymptotisch einer hohen Konzentration an Kohlendioxyd zuzustreben.

3. Es wurden einige Versuche über die Geschwindigkeit der Reaktion und über ihren Temperaturkoeffizienten angestellt.

4. Es wurde die Darstellungsweise des Zinnoxiduls verbessert und sein Zerfall bei höheren Temperaturen studiert.

Der Firma TH. GOLDSCHMIDT in Essen sind wir für freundliche Überlassung reiner Zinnpräparate zu herzlichem Dank verpflichtet.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie und Metallurgie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. August 1922.