

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

**Über die Wasserstoffgewinnung aus Kohlenoxyd und
Kalkhydrat und die Beschleunigung der
Wassergasreaktion durch Eisen**

Engels, William Henry

1911

Betrachtungen über die Wirkung des Katalysators

[urn:nbn:de:bsz:31-278992](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-278992)

genau, so ergibt sich für Versuch 15 der Tabelle IX in den beiden extremen Fällen für den Logarithmus der Konstanten 0,12393 und 0,11787 anstatt des gefundenen Wertes 0,12090. Es wäre also eine Ungenauigkeit der Bestimmung des Logarithmus der Konstanten infolge von Wägefehlern im Betrag von $\pm 0,002$ bis $0,003$ zu erwarten. Bei Versuch 15 in Tabelle IX und Versuch 30 in Tabelle X, die beide bei derselben Temperatur gemacht wurden, ist die Übereinstimmung eine bessere, wie die Zusammenstellung in Tabelle XI zeigt. Der Wert der Logarithmen der Konstanten differiert nur um 0,00109.

Ohne einen allzu großen Fehler zu begehen, können wir also in Anbetracht der Ungenauigkeit der Bestimmung für die thermodynamisch unbestimmte Konstante den Wert Null annehmen und schreiben

$$\log K = -\frac{2170}{7} + 0,979 \log T - \frac{1,082}{10^3} T + \frac{1,734}{10^7} T^2,$$

wobei dann als Fehlergrenze für $\log K \pm 0,0065$ zugegeben werden muß.

Betrachtungen über die Wirkung des Katalysators.

In unserer Betrachtung haben wir bis jetzt nicht berücksichtigt, welche Vorgänge bei der Einstellung des Gasgleichgewichts an der Kontaksubstanz stattfinden. Es wurde erwähnt, daß Eisen und seine Oxyde mit Wasserdampf und Kohlenoxyd zu reagieren vermögen. Diese Reaktionen sind umkehrbar, und es bestehen bestimmte Gleichgewichte zwischen der festen und der gasförmigen Phase.

Das Gleichgewicht zwischen Eisen und seinen Oxyden einerseits und Kohlenstoff und seinen Oxyden andererseits ist von *E. Baur* und *A. Glaeßner*¹⁾ untersucht worden. Die von diesen Autoren gefundenen Verhältnisse sind in Figur IV graphisch wiedergegeben. Die Fläche, welche die möglichen

¹⁾ Z. f. ph. Ch. 43, 354 (1903).

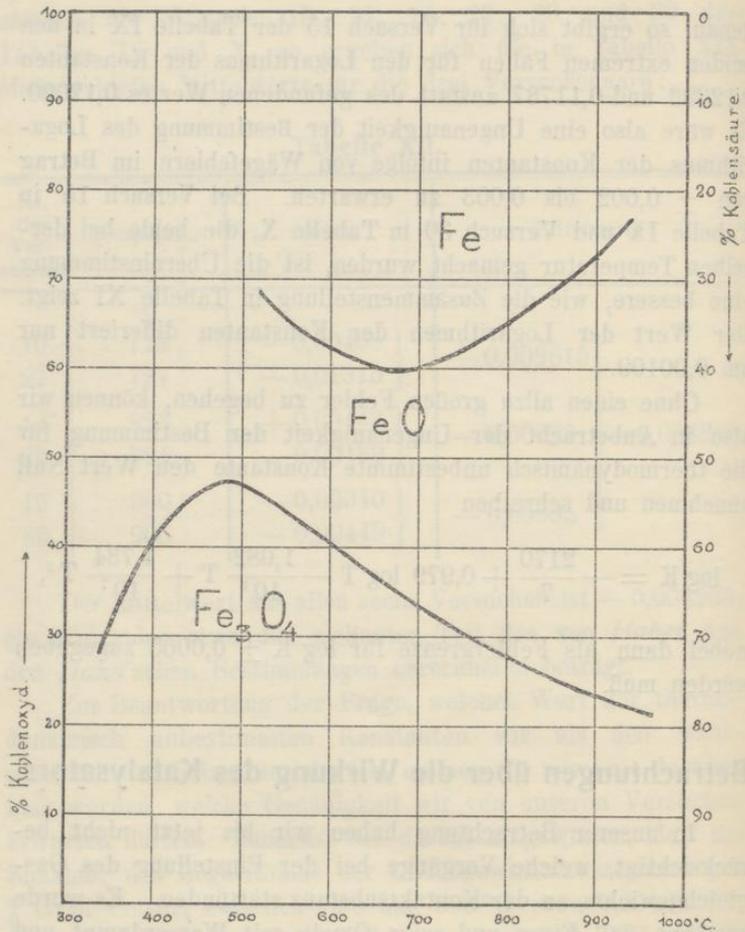
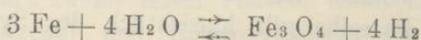


Fig. 4.

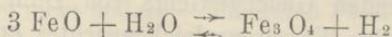
Gemische von Kohlenoxyd und Kohlensäure zwischen 300^o und 1000^oC darstellt, wird durch zwei Kurven in drei Felder geteilt. Im obersten befindet sich Eisen, im mittleren Eisenoxydul und im untersten Eisenoxyduloxyd im Gleichgewicht mit den durch die betreffenden Ordinaten gekennzeichneten Gasmischen. Nur längs der beiden Kurven können Eisen und Eisenoxydul bzw. Eisenoxydul und Eisenoxyduloxyd mit Kohlenoxyd und Kohlensäure im Gleichgewicht bestehen. Wir

haben nämlich ein System von drei Komponenten, als welche wir zweckmäßig Eisen, Kohlenstoff und Sauerstoff wählen. Bei zwei festen und einer gasförmigen Phase bleiben nur zwei Freiheiten. Nehmen wir eine bestimmte Temperatur, so können wir nur noch eine der Konzentration der gasförmigen Phase willkürlich festlegen, während die andere dadurch mitbestimmt ist.

Das Gleichgewicht zwischen Eisen und seinen Oxyden und Wasserstoff und Wasserdampf ist von *Deville*¹⁾ zuerst untersucht und in neuerer Zeit von *Preuner*²⁾ nachgeprüft worden. Preuner nimmt an, daß er das Gleichgewicht der Reaktion



bestimmt habe. Nach Analogie mit dem Eisen-Kohlenoxyd-Kohlensäuregleichgewicht sollte man eigentlich erwarten, daß zwei Gleichgewichte existieren entsprechend den Reaktionen



Für diese Gleichgewichte kann man ohne weiteres die Konstanten angeben, wenn man die Daten von *Baur* und *Gläßner* einerseits, diejenigen über das Wassergasgleichgewicht andererseits zum Ausgang nimmt. Denn wenn gleichzeitig Eisen, Eisenoxydul, Kohlenoxyd und Kohlensäure, andererseits Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserstoff und Wasserdampf im Gleichgewicht stehen, so müssen auch Wasserstoff, Wasserdampf, Eisen und Eisenoxydul im Gleichgewicht sein, da zwei Systeme, welche mit einem dritten im Gleichgewicht sind, mit einander auch im Gleichgewicht stehen. Es bestehen also drei Gleichgewichtsgleichungen:

1) Comp. rend. 70, 1005 und 1201 (1870).

„ „ 71, 30 (1871) Lieb. Ann. 157, 71 (1872).

2) Z. f. ph. Ch. 47, 385 (1904).

$$1. \frac{H_2O}{H_2} = K_1$$

$$2. \frac{CO}{CO_2} = K_2$$

$$3. \frac{H_2O \cdot CO}{H_2 \cdot CO_2} = K$$

Diese drei Gleichgewichte sind untereinander durch die Beziehung verknüpft:

$$K_1 \cdot K_2 = K$$

Danach können wir K_1 aus K und K_2 ohne weiteres berechnen. Dasselbe gilt hinsichtlich des Systems Eisenoxydul, Eisenoxyduloxyd, Wasserstoff, Wasserdampf.

Wenn nun die Vermutung, daß *Saint-Claire Deville* und *Preuner* das Gleichgewicht Eisen, Eisenoxydul, Wasserdampf und Wasserstoff bzw. Eisenoxydul, Eisenoxyduloxyd, Wasserdampf und Wasserstoff bestimmt haben, so muß die von ihnen gefundene Konstante multipliziert mit der Konstanten des entsprechenden Gleichgewichts von *Baur* und *Gläßner* die Konstante des Wassergasgleichgewichtes ergeben.

Saint-Claire Deville findet beim Siedepunkt des Cadmiums, also bei $860^\circ C$, für das Verhältnis von $H_2O : H_2$ $\frac{13,0}{23,9} = 0,544$ und $\frac{12,7}{23,2} = 0,548$ im Mittel also 0,546.

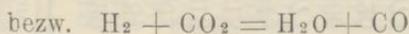
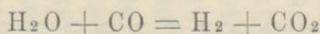
Nach *Baur* und *Gläßner* ist für das Gleichgewicht Eisen, Eisenoxydul, Kohlenoxyd und Kohlensäure das Verhältnis von Kohlenoxyd zu Kohlensäure etwa $\frac{67}{23} = 2,23$. Die Multiplikation ergibt 1,22, während die Konstante des Wassergasgleichgewichtes für $860^\circ C : K = 1,15$ bis 1,2 ist. Bei $448^\circ C$, wo *Saint-Claire Deville* das Wasserdampf-Wasserstoffgleichgewicht ebenfalls bestimmt hat, findet er für $\frac{H_2O}{H_2}$ einmal

$\frac{4,6}{25,8} = 0,177$, das anderemal $\frac{10,1}{57,9} = 0,174$. Durch Extrapolation ergibt sich für das *Baur-Gläßner*'sche Eisen/Eisen-

oxydulgleichgewicht für $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ etwa $\frac{70}{30} = 2,3$. Die Multiplikation ergibt $0,175 \cdot 2,3 = 0,405$, während die Konstante des Wassergasgleichgewichts bei 460°C etwa $0,13$ ist. In diesem Falle erhält man Uebereinstimmung, wenn man zur Berechnung die Konstante des *Baur-Gläßner'schen* Gleichgewichts über Eisenoxydul-Eisenoxyduloxyd nimmt. Diese ist bei 460°C etwa $\frac{47}{53} = 0,89$. Man erhält dann für das Wassergasgleichgewicht die Konstante $0,156$ anstatt $0,13$.

Es wurde oben erwähnt, daß bei der Einstellung des Wassergasgleichgewichtes bei den meisten meiner Versuche die Gegenwart zweier fester Phasen, Eisen und Eisenoxydul oder Eisenoxydul und Eisenoxyduloxyd anzunehmen sind. Dies ergibt sich aus folgender Betrachtung der Versuchsergebnisse.

Wenn das Wassergasgleichgewicht sich über der Kontaktsubstanz einmal aus Kohlenoxyd und Wasserdampf, das andere Mal aus Kohlensäure und Wasserstoff einstellt, so entstehen — falls sich die Zusammensetzung des Kontaktkörpers dabei nicht ändert — im ersten Falle gleiche Volumina von Kohlensäure und Wasserstoff, im zweiten Fall von Kohlenoxyd und Wasserdampf, gemäß der Grundgleichung



Falls jedoch diese Volumina einander nicht gleich sind, so beweist dies, daß vom Kontaktkörper entweder Sauerstoff an die Gase abgegeben oder von denselben aufgenommen wurde. In beiden Fällen müssen dann aber zwei verschiedene Oxydationsstufen des Eisens nebeneinander vorhanden sein.

In den Tabellen XIII und XIV sind die entstandenen Volumina von Wasserstoff und Kohlensäure, bezw. von Wasserdampf und Kohlenoxyd zusammengestellt, die sich bei der Einstellung des Wassergasgleichgewichtes über dem Kontakt-

Tabelle XIII.

Sauerstoffbilanz und Verhältnis von Kohlenoxyd zu Kohlenensäure bei Versuchen der Tabelle IX.

| Nr. des Ver- suches | Tem- peratur | Geschwindig- keit des Gasstroms | Ent- standener Wasserstoff | Mengen Kohlen- säure | Sauerstoffverschiebung von Kohlenstoff zum Gas = $\pm O_2$ umgekehrt | Kohlenoxyd } ge- funden } den | | CO berechnet für das Gleichgewicht FeO/Fe ₃ O ₄ (CO) CO ₂ | K _{gef.} - K _{ber.} |
|------------------------|-----------------|---------------------------------------|----------------------------------|----------------------------|---|----------------------------------|---------------|---|---------------------------------------|
| | | | | | | Kohlenoxyd | Kohlenensäure | | |
| 1 | 399 | 1,78 | 0,00320 | 0,00407 | + O ₂ | 0,299 | 0,66 | - 0,361 | |
| 2 | 438 | 1,79 | 0,00349 | 0,002225 | - O ₂ | 0,784 | 0,82 | - 0,036 | |
| 3 | 486 | 1,52 | 0,002375 | 0,00176 | - O ₂ | 0,802 | 0,89 | - 0,088 | |
| 4 | 555 | 2,64 | 0,003445 | 0,00331 | + O ₂ | 0,816 | 0,77 | + 0,046 | |
| 5 | 596 | 5,89 | 0,007975 | 0,00815 | + O ₂ | 0,813 | 0,69 | + 0,123 | |
| 6 | 598 | — | 0,00277 | 0,00275 | + O ₂ | 0,848 | 0,69 | + 0,158 | |
| 7 | 608 | — | 0,00322 | 0,00403 | + O ₂ | 0,677 | 0,67 | + 0,007 | |
| 8 | 608 | 1,49 | 0,002345 | 0,002555 | + O ₂ | 0,866 | 0,67 | + 0,196 | |
| 9 | 614 | 1,95 | 0,00323 | 0,003485 | + O ₂ | 0,720 | 0,66 | + 0,060 | |
| 10 | 719 | 1,85 | 0,00236 | 0,002415 | + O ₂ | 1,073 | 0,47 | + 0,603 | |
| 11 | 771 | 17,0 | 0,00124 | 0,00193 | + O ₂ | 0,788 | 0,40 | + 0,388 | |
| 12 | 773 | 9,60 | 0,001402 | 0,001895 | + O ₂ | 0,971 | 0,40 | + 0,571 | |
| 13 | 817 | 4,80 | 0,001317 | 0,00416 | + O ₂ | 0,387 | 0,37 | + 0,017 | |
| 14 | 823 | 2,07 | 0,00101 | 0,001785 | + O ₂ | 0,782 | 0,37 | + 0,412 | |
| 15 | 900 | 7,98 | 0,001582 | 0,00474 | + O ₂ | 0,275 | 0,32 | - 0,045 | |

Tabelle XIV.
Sauerstoffbilanz und Verhältnis von Kohlenoxyd zu Kohlensäure bei den Versuchen der Tabelle X.

| Nr. des Versuches | Temperatur °C | Geschwindigkeit des Gasstroms ccm/Min. | Entstandener Wasserstoff ccm | Mengen Kohlenoxyd ccm | Sauerstoffverschiebung von Kontaksubstanz zum Gas = + O ₂ umgekehrt n - O ₂ | CO ₂ gefunden | CO berechnet für das Gleichgewicht über FeO/Fe ₃ O ₄ | K _{gef.} - K _{ber.} |
|-------------------|------------------|---|---------------------------------|--------------------------|---|--------------------------|--|---------------------------------------|
| 16 | 399 | — | 0,001088 | 0,000498 | + O ₂ | 0,0965 | 0,66 | - 0,5635 |
| 17 | 460 | 1,52 | 0,001222 | 0,000685 | + O ₂ | 0,157 | 0,87 | - 0,713 |
| 18 | 492 | 2,92 | 0,00260 | 0,00249 | + O ₂ | 0,296 | 0,89 | - 0,594 |
| 19 | 506 | — | 0,00119 | 0,000824 | + O ₂ | 0,253 | 0,87 | - 0,617 |
| 20 | 553 | 1,73 | 0,000872 | 0,001018 | - O ₂ | 0,3595 | 0,77 | - 0,4105 |
| 21 | 554 | 0,77 | 0,000567 | 0,000646 | - O ₂ | 0,332 | 0,77 | - 0,438 |
| 22 | 559 | 1,83 | 0,001412 | 0,001570 | - O ₂ | 0,362 | 0,77 | - 0,408 |
| 23 | 600 | 0,67 | 0,000972 | 0,000458 | + O ₂ | 0,318 | 0,69 | - 0,372 |
| 24 | 612 | 2,5 | 0,00273 | 0,00231 | + O ₂ | 0,381 | 0,66 | - 0,279 |
| 25 | 617 | — | 0,00218 | 0,001785 | + O ₂ | 0,359 | 0,65 | - 0,291 |
| 26 | 711 | 4,25 | 0,002715 | 0,002455 | + O ₂ | 0,455 | 0,48 | - 0,025 |
| 27 | 727 | 3,83 | 0,00255 | 0,00243 | + O ₂ | 0,458 | 0,48 | - 0,022 |
| 28 | 821 | 4,01 | 0,00303 | 0,00175 | + O ₂ | 0,340 | 0,37 | - 0,030 |
| 29 | 824 | 4,25 | 0,00314 | 0,00183 | + O ₂ | 0,339 | 0,37 | - 0,031 |
| 30 | 900 | 6,04 | 0,00400 | 0,001565 | + O ₂ | 0,273 | 0,32 | - 0,047 |
| 31 | 910 | 6,01 | 0,00270 | 0,000992 | + O ₂ | 0,262 | 0,32 | - 0,058 |

körper aus Kohlenoxyd und Wasserdampf bezw. aus Kohlensäure und Wasserstoff gebildet haben. Man sieht, daß nur bei 8 von 31 Versuchen der Sauerstoffgehalt der Gase vor und nach Einstellung des Gleichgewichtes derselbe geblieben ist. Bei allen anderen Versuchen wurde Sauerstoff aufgenommen oder abgegeben. Da die Menge des Katalysators etwa 30 gr betrug, machte die geringe Menge Sauerstoff, die in Reaktion trat, prozentual wenig aus. Im Höchsthfall (Versuch 15) erreichte die Sauerstoffaufnahme der Gase 0,02 gr.

Es bleibt noch die Frage zu beantworten, welche feste Phasen nun in Wirklichkeit bei der Einstellung des Gleichgewichtes zugegen waren.

Folgender Versuch macht es wahrscheinlich, daß Eisenoxyduloxyd und Eisenoxydul vorhanden waren. Es wurde ein Gasgemisch von etwa 60 % Kohlensäure und 40 % Wasserstoff bei 600 ° C über gewogene Mengen von Eisen und Eisenoxyd während etwa 10 Stunden geleitet. Während des Abkühlens wurde sauerstoffreicher Stickstoff durch das Porzellanrohr, in dem sich die in Schiffchen eingewogenen Mengen Substanz befanden, hindurchgeleitet. Es wurde gefunden, daß das Schiffchen, in welchem anfangs Eisenoxyd sich befand, reines Eisenoxyduloxyd enthielt, während sich aus dem Eisen ein Gemisch von Eisenoxydul und Eisenoxyduloxyd gebildet hatte.

| | I. | II. |
|-----------|---------------------------|---------------------------------------|
| Angewandt | 1,7339 gr Eisen | 1,0302 Eisenoxyd |
| gefunden | 2,3152 „ | 0,9976 |
| berechnet | 2,2295 „ FeO | 0,9266 FeO |
| „ | 2,3984 „ FeO ₄ | 0,9966 Fe ₃ O ₄ |

Es hätte auch aus dem Eisen allmählich reines Eisenoxyduloxyd entstehen müssen; denn in einem System von vier Componenten, wie wir es vor uns haben, kann bei beständiger Erneuerung der Gasphase neben dieser nur eine feste Phase auf die Dauer existieren, wenn außer Temperatur noch drei Partialdrucke bestimmt sind, wie dies ja bei dem Versuch der Fall ist. Wir haben nämlich die Bedingung,

daß das Wassergasgleichgewicht sich einstellen muß. Bei gegebener Temperatur sind aber sämtliche Konzentrationen des Wassergasgleichgewichts bestimmt, wenn drei davon auf einen bestimmten Betrag festgelegt sind. Aus einem Anfangsgas von bestimmter Zusammensetzung aber kann sich bei einer bestimmten Temperatur nur ein einziges, seiner Zusammensetzung nach genau bestimmtes Wassergasgemisch bilden, sofern die Gase nicht gleichzeitig mit einer festen Phase reagieren, von der sie z. B. Sauerstoff aufnehmen oder aber an dieselbe abgeben können. Bei ständiger Erneuerung der Gasphase aber muß schließlich die feste Phase das Maximum von Sauerstoff abgegeben oder aufgenommen haben, d. h. es kann auf die Dauer nur eine einzige Oxydationsstufe des Eisens vorhanden sein.

Es kann noch ein zweiter Beleg für die Richtigkeit der Annahme erbracht werden, daß bei der Einstellung des Wassergasgleichgewichtes die festen Phasen Eisenoxydul und Eisenoxyduloxyd waren. Wenn nämlich diese beiden Phasen bei der Einstellung des Gleichgewichtes vorhanden waren, sollte man erwarten, daß dann auch gleichzeitig das entsprechende Gleichgewicht zwischen Kohlenoxyd und Kohlensäure sich eingestellt habe. In Tabelle XIII und XIV sind die Verhältnisse von Kohlenoxyd zu Kohlensäure, wie sie bei den Versuchen 1 bis 31 der Tabellen IX und X gefunden wurden, und die bei denselben Temperaturen nach *Baur* und *Glaeßner* für die Einstellung des Kohlenoxyd-Kohlensäuregleichgewichtes über Eisenoxydul-Eisenoxyduloxyd zu erwartenden angegeben. Es zeigt sich, daß bei den meisten Versuchen dieses Teilgleichgewicht sich nicht vollkommen eingestellt hat. Bei den Versuchen 4 bis 15 liegt die gefundene Konstante über der berechneten, bei den Versuchen 16 bis 31 unterhalb. Dies ist auch zu erwarten. Denn im ersten Fall stellt sich ja das Gleichgewicht aus Kohlenoxyd ein, dessen Konzentration im Zähler des Bruches $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ steht, im zweiten Fall aus Kohlensäure, deren Konzentration im Nenner steht. Wenn also unvollkommene Gleichgewichtseinstellung statt-

findet, muß die Konstante im ersten Fall zu groß, im zweiten Fall zu klein gefunden werden. Da ferner die bei den Versuchen 1 bis 15 gefundene Konstante immer kleiner ist als die für das Gleichgewicht Kohlenoxyd-Kohlensäure — Eisen-Eisenoxydul berechnete, die bei allen Temperaturen größer als 1,25 ist, so folgt, daß die festen Phasen unmöglich Eisen und Eisenoxydul gewesen sein können, da ja sonst bei der Einstellung des Gleichgewichtes aus Kohlenoxyd die Gleichgewichtslage überschritten worden wäre.

Es erscheint merkwürdig, daß sich über dem Eisenoxydgemisch zwar das Wassergasgleichgewicht rasch einstellt, nicht aber die Teilgleichgewichte, aus denen jenes sich zusammensetzt. Wir haben es hier offenbar mit einem ähnlichen Fall zu tun, wie bei der Einstellung des Wassergasgleichgewichtes aus Wasserdampf und Kohlenstoff, worauf *F. Haber*¹⁾ hingewiesen hat. Es stimmt nämlich bei den *Harries'schen* Versuchen, bei denen sich das Wassergasgleichgewicht beim Überleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen leidlich gut eingestellt hat, das Verhältnis $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ durchaus nicht überein mit dem von der Theorie verlangten. Dies geht aus der Zusammenstellung in Tabelle XV hervor. Die unter K_{ber} angegebenen Werte wurden nach *M. Mayer*²⁾ berechnet nach der Formel

$$\log \frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} = - \frac{18968}{2,3 \cdot R \cdot T} + \frac{1,7703}{R} \log T - \frac{0,001568}{2,3 \cdot R} \cdot T + \frac{8,75}{2,3 \cdot R}$$

Worauf diese Umstimmigkeit bei der Einstellung der Gleichgewichte zurückzuführen ist, kann nicht mit Bestimmtheit gesagt werden. Man kann die Vermutung aussprechen, daß in beiden Fällen die Reaktionen nicht so einfach verlaufen, wie wir sie durch unsere chemischen Gleichungen wiedergeben, sondern daß vielleicht uns unbekanntere Zwischenreaktionen einen erheblichen Einfluß ausüben.

1) Thermodynamik techn. Gasreaktionen S. 294.

2) Über einige Gasreaktionen Methanbildung und Kohlenoxyd-Kohlensäuregleichgewicht. Habilitationsschrift. München 1908.

Tabelle XV.

| Temperatur | P _{CO} | P _{CO₂} | K _{gef} | K _{ber} |
|------------|-----------------|-----------------------------|------------------|------------------|
| 758 ° | 0,0267 | 0,0923 | 0,0879 | 1,6703 |
| 838 ° | 0,0604 | 0,1129 | 0,1797 | 3,2668 |
| 838 ° | 0,0796 | 0,1211 | 0,2287 | 3,2668 |
| 861 ° | 0,1101 | 0,1333 | 0,3016 | 3,889 |

Zusammenfassung.

Es wurde gefunden, daß die Bildung von Wasserstoff aus Kalkhydrat und Kohlenoxyd durch die Anwesenheit von Eisen beschleunigt wird infolge einer Beschleunigung der Wassergasreaktion. Die erreichte Beschleunigung beträgt etwa das elffache, doch dürfte hiermit das Maximum noch nicht erreicht sein. Weitere Untersuchungen sollen darüber noch Aufschluß geben.

Mit Hilfe von Eisen als Katalysator wurde die Konstante des Wassergasgleichgewichtes in dem Temperaturgebiet von 400 °C bis 900 °C bestimmt.

Die gefundene Kurve schließt sich der von *Haber* nach den *Hahn'schen* Versuchen berechneten sehr gut an. Die thermodynamisch unbestimmte Konstante wird nahezu Null.

Es wird dargelegt, daß, da das Wassergasgleichgewicht sich über Eisen einstellt, das Gleichgewicht zusammengesetzt gedacht werden kann aus den beiden Teilgleichgewichten: Kohlenoxyd-Kohlensäure und Wasserdampf-Wasserstoff über Eisen und seinen Oxyden.

Die Ergebnisse der Versuche von *Preuner* sind mit den von mir angestellten nicht in Übereinstimmung zu bringen und scheinen einer Nachprüfung zu bedürfen, die im hiesigen chem.-technischen Institut beabsichtigt ist.

