

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

III. Versuchsreihe

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

allerdings ist der Kohlenoxydgehalt der Endgase bemerklich. Doch scheinen auch diese Versuche dafür zu sprechen, daß die Reaktion in der Gasphase vor sich geht.

III. Versuchsreihe.

Die in Tabelle I angeführten Versuche zeigen, daß eine Erhöhung des Wasserdampfgehaltes des Gasgemisches einen sehr günstigen Einfluß auf die Zusammensetzung des Endgases ausübt. Wenn man die Reaktion in die Gasphase verlegt, ist dies Verhalten eigentlich nicht erklärlich. Man sollte eher das Gegenteil erwarten. Zwar zeigt die Rechnung, daß die Gleichgewichtskonzentrationen bei höherem Wasserdampfgehalt etwas günstiger liegen, doch ist der Unterschied nicht groß. Dagegen wird infolge der größeren Verdünnung die Geschwindigkeit, mit welcher ein Kohlenoxydteilchen den Reaktionsraum passiert, viel größer. Auch lehrt das Massenwirkungsgesetz, daß die Geschwindigkeit des Umsatzes mit zunehmender Verdünnung abnehmen muß. Die Geschwindigkeit einer Reaktion ist proportional dem Produkte der reagierenden Massen, also in diesem Falle ist $v = K \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{CO})$. Für die Anfangsgeschwindigkeit ergibt sich daraus für zwei Anfangsgase, von denen das eine aus 80% Wasserdampf und 20% Kohlenoxyd, das andere aus 60% Wasserdampf und 40% Kohlenoxyd besteht

$$K \cdot 0,80 \cdot 0,20 = K \cdot 0,16$$
$$\text{und } K \cdot 0,60 \cdot 0,40 = K \cdot 0,24$$

d. h. bei größerer Verdünnung ist die Anfangsgeschwindigkeit des Umsatzes kleiner.

Wenn man dagegen annimmt, daß die Reaktion über Calciumhydroxyd verläuft, wäre ein Einfluß der Konzentration des Wasserdampfes insofern schon erklärlich, als bei höherem Wasserdampfgehalt sich das Hydroxyd rascher zu bilden vermag, dem Kohlenoxyd also eine größere Oberfläche darbieten würde.

Es schien daher wünschenswert, den Einfluß der Konzentration nochmals genauer zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde bei drei Temperaturen, die für die Charakterisierung des ganzen Temperaturgebietes am geeignetsten erschienen, je zwei Gasgemische verschiedener Zusammensetzung über gebrannten Kalk geleitet. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle V wiedergegeben. Aus derselben ersieht man, daß eine günstige Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhöhung der Wasserdampfkonzentration nicht bemerkbar ist. Der in Tabelle I zu Tag tretende Einfluß der Konzentration des Wasserdampfes rührt wahrscheinlich daher, daß bei jenen Versuchen das ganze Reaktionsrohr mit gebranntem Kalk gefüllt war, und daß an der kalten Eintrittsstelle des Gasgemisches die Hauptmenge des Wasserdampfes vom Kalk absorbiert wurde, wodurch dann im eigentlichen Reaktionsraum eine Verarmung an Wasserdampf bzw. an Calciumhydroxyd eintrat, die sich bei einem geringeren Gehalt des Anfangsgases an Wasserdampf natürlich um so eher bemerkbar machen mußte. Es ist

Tabelle V.

Versuche mit Kohlenoxyd-Wasserdampfgemischen verschiedener Konzentration.

Nr. des Versuches	Zusammensetzung des Anfangsgases		Temperatur des Kalkes	Geschwindigkeit des Kohlenoxyds	Gehalt des Endgases an Kohlenoxyd
	H ₂ O	CO			
	%	%	° C	ccm/Min.	%
28 a	61,5	38,5	603	14,7	0,7
28 b	81,5	18,5	603	13,2	0,9
29 a	62,0	38,0	498	13,0	0,6
29 b	82,0	18,0	498	12,7	0,7
30 a	61,5	38,5	425	11,4	47
30 b	81,5	18,5	425	10,6	47

auffallend, daß ein ähnliches Verhalten bei Versuch 29 und 30 nicht zu Tage tritt. Bei 498°C beträgt nämlich die Dampftension des Calciumhydroxydes nach den Messungen von *J. Johnston* etwa 290 mm Quecksilber, bei 425°C nur noch 50 mm Quecksilber. Schon bei Versuch 29 muß sich die trocknende Wirkung des Calciumoxydes bemerkbar machen dergestalt, daß vielleicht bei einem Gehalt des Anfangsgases von 82% Wasserdampf die Reaktion in der Gasphase eben noch quantitativ verlaufen könnte, nicht aber bei einem Gehalt von nur 60% Wasserdampf. Und bei 425°C setzen sich noch etwa 50% des Kohlenoxydes zu Wasserstoff um, obwohl der Partialdruck des Wasserdampfes nur noch $\frac{1}{15}$ Atmosphäre betragen sollte. Diese Versuche sprechen also dagegen, daß die Reaktion in der Gasphase vor sich geht, und machen den Verlauf über Calciumhydroxyd wahrscheinlich. Dann mußte aber auch beim Überleiten von wasserdampffreiem Kohlenoxyd über Calciumhydroxyd die Umsetzung quantitativ ablaufen.

Es wurden daher zwei Versuche gemacht, bei denen das Reaktionsrohr mit gelöschtem Kalk gefüllt war, der durch Vermischen mit Tonstückchen gasdurchlässig gemacht war, und Kohlenoxyd übergeleitet. Wie die Zusammenstellung in Tabelle VI zeigt, geht auch unter diesen Umständen die Reaktion vor sich.

Tabelle VI.

Kohlenoxyd ohne Wasserdampf über Calciumhydroxyd geleitet.

Nr. des Versuches	Temperatur des Kalkes	Geschwindigkeit des Kohlenoxyds	Gehalt des Endgases an Kohlenoxyd
	°C	ccm/Min.	%
31	482	12,5	16
32	455	4,0	0,5