

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

I. Versuchsreihe

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

geheiztes Bad von gesättigter Kochsalzlösung. Nachdem das Kohlenoxyd sich in der Waschflasche mit Wasserdampf von der Tension gesättigt hatte, die der Temperatur des siedenden Alkohol-Wassergemisches entsprach, gelangte es auf möglichst kurzem Weg in das Reaktionsrohr, das in einem Heraeusofen auf die gewünschte Temperatur erhitzt wurde. Durch Umlegen eines von Wasserdampf durchströmten Bleirohres um diejenigen Teile der Rohrverbindungen, die außerhalb des Siedgefäßes und des Heraeusofens lagen, wurde dafür gesorgt, daß auf dem Wege vom Sättigungsgefäß bis zum Reaktionsraum sich kein Wasser aus dem Gasgemisch niederschlagen konnte. Das Reaktionsrohr bestand bei den Versuchen bei niederen Temperaturen aus schwerschmelzbarem Jenenser Glas und war von der in der Figur 1 ersichtlichen Gestalt: Bei den Versuchen über 600°C wurde ein glasiertes Porzellanrohr verwandt, das beiderseits durch doppelt durchbohrte Gummistopfen geschlossen war. Zwecks Bestimmung der Temperatur wurde durch das Reaktionsrohr eine Glas- bzw. Porzellankapillare gezogen, in der ein Thermoelement sich befand. Die im Mittelstück des Reaktionsrohres befindliche Kalkschicht reichte beiderseits bis etwa 15 cm vom Rand des Heraeusofens, d. h. etwa so weit, dass die Temperaturen der einzelnen Kalkschichten nicht um mehr als 20° differierten.

Das aus dem Reaktionsrohr austretende Gas wurde in Quecksilberpipetten aufgefangen, wobei durch Anbringen eines Manometers beobachtet werden konnte, daß der Druck im Reaktionsraum über Atmosphärendruck blieb.

Vermittels eines T-Stückes war zwischen die Kohlenoxydbombe und den Blasenähler eine in ccm geteilte und etwa 400 ccm fassende Bürette eingeschaltet. Dadurch war es möglich, aus der Bombe Kohlenoxyd in die Bürette zuzufüllen und aus dieser dann wiederum durch Wasserdruck in bestimmter Geschwindigkeit durch die Apparatur hindurchzudrücken.

I. Versuchsreihe.

Die erste Versuchsreihe sollte darüber Aufschluß geben, ob die Geschwindigkeit, mit der das Kohlenoxyd durch Wasser-

stoff ersetzt wird, mit der Temperatur sich stetig ändert, oder ob in der Nähe der Beständigkeitsgrenze des Calciumhydroxydes eine Unstetigkeit wahrgenommen werden kann.

Es wurde in etwa linsengroße Stücke zerschlagener gebrannter Marmor in das Reaktionsrohr eingefüllt und bei verschiedenen, während des Versuchs konstanten, Temperaturen Kohlenoxyd-Wasserdampfgemische darüber geleitet, deren Zusammensetzung durch die Temperatur der Siedeflüssigkeit und den hierzu gehörigen Wasserdampfdruck bestimmt war. Der Partialdruck des Wasserdampfes schwankte zwischen 528 und 611 mm Quecksilber. Nach den Messungen von *J. Johnston* beträgt der Wasserdampfdruck über Calciumhydroxyd bei 527°C 526 mm Quecksilber, bei 547°C 760 mm Quecksilber. Selbst wenn die Messungen von *J. Johnston* mit einiger Ungenauigkeit behaftet sein sollten, dürfen wir annehmen, daß bei 500°C Calciumhydroxyd in unseren Gasgemischen sicher beständig ist, während es bei 600°C nicht mehr existenzfähig sein sollte. Es wäre also zu erwarten, daß eine Versuchsreihe, die sich über das Temperaturgebiet von 460 bis 660°C erstreckt, darüber Aufschluß geben müßte, ob die Reaktion über das Calciumhydroxyd verläuft, indem dann die Umsetzung über 600°C nicht mehr stattfinden sollte.

Wider Erwarten zeigen die in Tabelle III zusammengestellten Versuche, daß die Reaktion auch über 600°C noch vor sich geht, und daß in dem ganzen Temperaturgebiet die Geschwindigkeit sich nicht wesentlich ändert. Es zeigen zwar Versuch 2 und 3 bei 638°C gegenüber Versuch 1 bei 597°C einen höheren Gehalt des Endgases an Kohlenoxyd, doch kann man dies darauf zurückführen, daß bei allen drei Versuchen derselbe Kalk benützt worden, der Kalk also bei Versuch 2 und 3 schon etwas verbraucht war. Um Trugschlüsse auszuschließen, sind deswegen in der Tabelle diejenigen Versuche, zu denen jeweils derselbe Kalk benützt wurde, durch Klammern zusammengekommen.

In Tabelle IIIa sind die Versuche der Tabelle III nach der Temperatur geordnet. Es wird dadurch ersichtlich, daß

Tabelle III.

Kohlenoxyd-Wasserdampfgemische über
Calciumhydroxyd geleitet.

Nr. des Ver- suches	Zusammensetzung des Anfangsgases		Temperatur des Kalkes	Geschwindigkeit des Kohlenoxyds	Gehalt des Endgases an Kohlenoxyd
	H ₂ O	CO			
	%	%	°C	ccm/Min.	%
1	81,0	19,0	597	15,4	0,9
2	81,0	19,0	638	20,0	6,5
3	81,0	19,0	638	10,0	5,3
4	79,0	21,0	644	14,3	0,8
5	79,0	21,0	574	10,0	0,8
6	79,5	20,5	567	18,3	1,1
7	79,5	20,5	550	8,3	0,5
8	79,5	20,5	554	12,5	1,0
9	75,0	25,0	539	21,0	4,7
10	75,0	25,0	539	7,7	1,0
11	75,0	25,0	509	8,5	2,2
12	71,5	28,5	512	16,6	6,5
13	81,0	19,0	538	8,4	1,0
14	81,0	19,0	538	7,4	0,8
15	82,0	18,0	509	8,3	0,8
16	82,0	18,0	509	10,0	1,0
17	82,0	18,0	508	10,0	0,9
18	77,5	22,5	464	10,0	1,0
19	75,0	25,0	467	12,5	3,4
20	78,0	22,0	660	11,4	1,6
21	78,0	22,0	597	6,9	0,5
22	81,5	18,5	608	14,3	1,0
23	81,5	18,5	483	16,6	8,9
24	81,5	18,5	504	15,6	0,4

Tabelle III a.

Versuche der Tabelle III nach fallender Temperatur geordnet.

Nr. des Versuches	Temperatur des Kalkes	Geschwindigkeit des Kohlenoxyds	Gehalt des Endgases an Kohlenoxyd
	°C	ccm/Min.	%
20	660	11,4	1,6
4	644	14,3	0,8
2	638	20,0	6,5
3	638	10,0	5,3
22	608	14,3	1,0
1	597	15,4	0,9
21	597	6,9	0,5
5	574	10,0	0,8
6	567	18,3	1,1
8	554	12,5	1,0
7	550	8,3	0,5
9	539	21,0	4,7
10	539	7,7	1,0
13	538	8,4	1,0
14	538	7,4	0,8
12	512	16,6	6,5
11	509	8,5	2,2
15	509	8,3	0,8
16	509	10,0	1,0
17	508	10,0	0,9
24	504	15,6	0,4
23	483	16,6	8,9
19	467	12,5	3,4
18	464	10,0	1,0

die Reaktionsgeschwindigkeit in dem ganzen Temperaturgebiet ungefähr gleich, bei den tieferen Temperaturen jedoch eher etwas kleiner ist als bei den höheren.

Deutlicher noch zeigen dies die Tabellen IIIb und IIIc. In Tabelle IIIb sind diejenigen Versuche zusammengefaßt, bei denen frischer Kalk benützt worden war. Bis auf Versuch 9 und 23 zeigen alle Versuche ungefähr denselben Kohlenoxydgehalt. Für die Abweichung des Versuchs 9 kann in der großen Gasgeschwindigkeit von 21 ccm/Min. genügender Grund gefunden werden, während für die des Versuches 23, insbesondere gegenüber dem Versuch 18, weiter unten eine Erklärung gegeben werden soll.

In Tabelle IIIc endlich sind jene Versuche zusammengestellt, die ihrer Geschwindigkeit nach nicht zu weit auseinanderliegen. Hier fallen Versuch 12 und 23 aus der Reihe der übrigen heraus. Ein Blick in Tabelle III zeigt, daß Versuch 12 der vierte von vier Versuchen ist, die mit einer Kalkfüllung ausgeführt wurden.

Wenn man Versuch 23 mit 18 und 19 vergleicht, fällt auf, daß bei ihm der Gehalt des Endgases an Kohlenoxyd bedeutend höher ist, als bei den beiden anderen, obwohl er sich von diesen in seiner Geschwindigkeit nicht wesentlich unterscheidet, und die Reaktionstemperatur noch dazu höher liegt. Es waren aber die Versuchsbedingungen bei 18 und 19 insofern von 23 verschieden, als bei ersteren vor dem Einleiten des Kohlenoxyd-Wasserdampfgemisches erst längere Zeit ein Wasserdampf-Luftgemisch bei der betreffenden Reaktionstemperatur über den Kalk geleitet wurde. Es mußte daher der geringen Wasserdampftension des Calciumhydroxyds wegen wohl bei Versuch 23 das Oxyd wasserentziehend auf das Gasgemisch gewirkt haben, während dies bei Versuch 18 und 19 nicht der Fall gewesen zu sein braucht. Es erweckt also den Anschein, als ob die Reaktion tatsächlich in der Gasphase vor sich geht, da bei jenem Versuche, bei dem eine Verarmung der Gasphase an Wasserdampf zu erwarten ist, auch die Umsetzung unvollkommen stattfindet.

Tabelle III b.

Versuche der Tabelle III, bei denen frischer Kalk verwendet wurde.

Nr. des Versuches	Temperatur des Kalkes	Geschwindigkeit des Kohlenoxyds	Gehalt des Endgases an Kohlenoxyd
	°C	ccm/Min.	%
20	660	11,4	1,6
4	644	14,3	0,8
22	608	14,3	1,0
1	597	15,4	0,9
6	567	18,3	1,1
9	539	21,0	4,7
13	538	8,4	1,0
15	509	8,3	0,8
23	483	16,6	8,9
18	464	10,0	1,0

Tabelle III c.

Versuche der Tabelle III, deren Geschwindigkeit etwa 14 ccm/Min. beträgt.

Nr. des Versuches	Temperatur des Kalkes	Geschwindigkeit des Kohlenoxyds	Gehalt des Endgases an Kohlenoxyd
	°C	ccm/Min.	%
4	644	14,3	0,8
22	608	14,3	1,0
1	597	15,4	0,9
8	554	12,5	1,0
12	512	16,6	6,5
24	504	15,6	0,4
23	483	16,6	8,9
19	467	12,5	3,4