

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

Erklärung des Reaktionsverlaufes

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

V. *Merz* und W. *Weith* konnten zwar die Bildung von ameisen- oder oxalsaurem Kalk aus Kohlenoxyd und gelöschtem Kalk bei keiner Temperatur feststellen, fanden aber, daß bei Temperaturen, die wenig unterhalb der beginnenden Rotglut liegen, Kohlenoxyd sich mit Kalkhydrat unter Bildung von Calciumcarbonat und Wasserstoff umsetzt.

Bestätigung durch eigene Versuche.

Diese Angaben konnte ich durch eigene Versuche bestätigen. Ich leitete bei 200°C und bei 300°C Kohlenoxyd über Kalkhydrat, ohne daß sich eine Bildung von Ameisensäure oder Oxalsäure nachweisen ließ. Dagegen bildet sich beim Überleiten von Kohlenoxyd und Wasserdampf über calciumhydroxydhaltiges Calciumoxyd bei höheren Temperaturen Wasserstoff mit beträchtlicher Geschwindigkeit, wie die in Tabelle I¹⁾ zusammengestellten Vorversuche lehren, die auf ähnliche Weise ausgeführt wurden wie die später (S. 12 ff.) beschriebenen.

Erklärung des Reaktionsverlaufes.

Der Verlauf der Reaktion wird von *Merz* und *Weith* damit erklärt, daß eine direkte Umsetzung zu Carbonat und Wasserstoff stattfindet, ohne daß als Zwischenprodukte Calciumformiat und Calciumoxalat entstehen, weil es ihnen nicht gelungen war, diese Zwischenprodukte zu fassen. Nun hat aber *F. A. Weber*²⁾ gezeigt, daß sich bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Barytlauge bei Temperaturen zwischen 80°C und 160°C leicht Formiat bildet. Daß eine wässrige Kalkhydratlösung sich ebenso verhält, darf man als sicher voraussetzen. Es steht also nichts im Wege, auch bei höheren Temperaturen eine intermediäre Bildung von Formiat anzu-

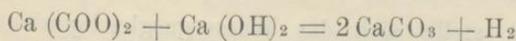
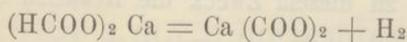
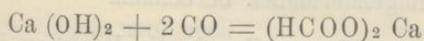
¹⁾ Diese Versuche, sowie die in Tabelle VIII aufgenommenen, wurden in Gemeinschaft mit Herrn *H. Nuhn* ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

²⁾ L. c. S. 101.

Tabelle I.

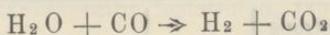
Ver- suchs- Nr.	Zusammensetzung des Anfangsgases		Temp. des Kalkes	Geschwindigkeit des Kohlenoxyds	Gehalt des Endgases an Kohlenoxyd
	H ₂ O	CO			
1	70 vol. %	30 vol. %	400°	1,9 ccm/Min.	80,5 vol. %
2	„	„	425°	2,1 „ „	81,0 „
3a	„	„	454°	2,1 „ „	0,2 „
b	„	„	454°	3,5 „ „	0,6 „
c	„	„	454°	4,0 „ „	34,0 „
4	„	„	507°	—	29,2 „
5	„	„	562°	—	16,7 „
6	„	„	612°	—	40,3 „
7	„	„	648°	—	48,5 „
8a	81 %	19 %	400°	3,6 ccm/Min.	0,2 vol. %
b	„	„	400°	8,0 „ „	11,5 „
9	„	„	450°	2,4 „ „	0,5 „
10a	„	„	500°	20,0 „ „	0,0 „
b	„	„	500°	39,0 „ „	1,2 „
11	„	„	550°	38,0 „ „	0,1 „
12	„	„	600°	17,0 „ „	2,2 „

nehmen, das bei der Bildungstemperatur sich sofort weiter zu Oxalat und Carbonat umsetzt. Dieser Vorgang läßt sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:



Es ist jedoch noch eine zweite Erklärung des Vorganges denkbar; man kann nämlich annehmen, daß Kohlenoxyd und

Wasserdampf unter Bildung von Wassergas mit einander reagieren:



Diese Reaktion verläuft stets nur bis zu einem für jede Temperatur bestimmten Gleichgewicht, das sich ausdrücken läßt durch die Gleichung:

$$K_T = \frac{(\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{CO})}{(\text{H}_2) \cdot (\text{CO}_2)}$$

Wenn nun, wie dies bei dem betrachteten Vorgang geschieht, die gebildete Kohlensäure durch den Kalk fortwährend bis auf einen bestimmten Partialdruck, der gleich dem Dissociationsdruck von Calciumcarbonat bei derselben Temperatur ist, aus der Gasphase entfernt wird, so muß das Kohlenoxyd so lange mit Wasserdampf sich weiter umsetzen, bis wiederum

$$K_T = \frac{(\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{CO})}{(\text{H}_2) \cdot p_{\text{CO}_2}} \text{ wird.}$$

Berechnung der Zusammensetzung des Endgases für Temperaturen, die über dem Zersetzungspunkt des Calciumhydroxydes liegen.

Für Temperaturen, bei welchen das Calciumhydroxyd bei dem herrschenden Druck nicht mehr beständig ist, läßt sich — ausgehend von einem Kohlenoxyd-Wasserdampfgemisch konstanter Zusammensetzung — der Partialdruck des Kohlenoxydes im Endgas folgendermaßen berechnen.

Wir denken uns zu diesem Zweck die Reaktion in zwei Teile zerlegt:

- I. Erst stelle sich das Wassergasgleichgewicht ohne Kalk ein.
- II. Wir geben Kalk hinzu und lassen das Gasgemisch sich wiederum bis zum Gleichgewicht umsetzen.