

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. Die Gewinnung von Wasserstoff aus Kohlenoxyd und Kalkhydrat

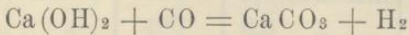
[urn:nbn:de:bsz:31-278992](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-278992)

I.

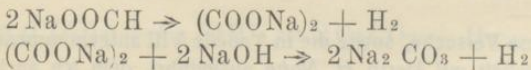
DIE GEWINNUNG VON WASSERSTOFF AUS KOHLENOXYD UND KALKHYDRAT.

Versuche von Merz und Weith.

Die Bildung von Wasserstoff durch die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kalkhydrat bei beginnender Rotglut gemäß der Gleichung:



ist von *V. Merz* und *W. Weith*¹⁾ im Anschluß an Untersuchungen entdeckt worden, die *V. Merz* und *J. Tibirica*²⁾ über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Alkalien und Erdalkalien gemacht hatten. Diese hatten festgestellt, daß die von *Berthelot* gefundene Bildung von Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Alkali sehr rasch von statten geht, wenn man bei 190°C bis 230°C Kohlenoxyd über Natron- oder Kalikalk leitet, vorausgesetzt, daß entweder Gas oder Kalk feucht ist. Mit alkalifreiem Baryt oder Kalk dagegen erhielten sie keine Umsetzung. Bei höheren Temperaturen als 230°C zersetzt sich das gebildete Formiat in Carbonat und Spuren von Oxalat unter Freiwerden von Wasserstoff gemäß den Gleichungen:



¹⁾ Ber. 13, 720 (1880).

²⁾ Ber. 13, 23 (1880).

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-

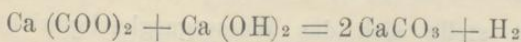
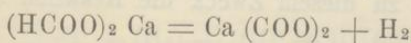
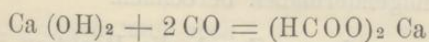
¹⁾ Diese Versuche, sowie die in Tabelle VIII aufgenommenen, wurden in Gemeinschaft mit Herrn *H. Nuhn* ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

²⁾ L. c. S. 101.

Tabelle I.

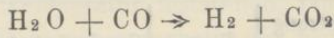
Ver- suchs- Nr.	Zusammensetzung des Anfangsgases		Temp. des Kalkes	Geschwindigkeit des Kohlenoxyds	Gehalt des Endgases an Kohlenoxyd
	H ₂ O	CO			
1	70 vol. %	30 vol. %	400°	1,9 ccm/Min.	80,5 vol. %
2	„	„	425°	2,1 „ „	81,0 „
3a	„	„	454°	2,1 „ „	0,2 „
b	„	„	454°	3,5 „ „	0,6 „
c	„	„	454°	4,0 „ „	34,0 „
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.

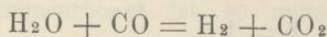
I. Die Einstellung des Gleichgewichts geschieht ohne Kalk. Gegeben ist:

- a) die Gleichgewichtskonstante K_T , die sich nach *F. Haber*¹⁾ berechnen läßt aus der Gleichung:

$$\log K_T = -\frac{2170}{T} + 0,979 \log T - \frac{1,082}{10^3} T + \frac{1,734}{10^7} \cdot T^2 - 0,02858$$

- b) die Zusammensetzung des Anfangsgases, das aus 100 . a% Wasserdampf und 100 . b% Kohlenoxyd bestehe.

Aus der Gleichung



folgt, daß die Summen der Volumen von Wasserdampf und Wasserstoff bzw. von Kohlenoxyd und Kohlensäure konstant bleiben, wie auch das Gleichgewicht liegen mag. Es ist daher

$$\begin{aligned} (\text{H}_2\text{O}) + (\text{H}_2) &= a \\ (\text{CO}) + (\text{CO}_2) &= b \end{aligned}$$

Ferner folgt aus derselben Gleichung, dass immer gleiche Mengen Wasserstoff und Kohlensäure vorhanden sein müssen, wenn wir von einem Anfangsgas ausgehen, das nur aus Kohlenoxyd und Wasserdampf besteht. Es ist also

$$(\text{H}_2) = (\text{CO}_2)$$

Schließlich muß noch

$$(\text{H}_2\text{O}) + (\text{H}_2) + (\text{CO}) + (\text{CO}_2) = 1 = a + b$$

sein, da wir unter Atmosphärendruck arbeiten, und keine Fremdgase vorhanden sind. Zur Berechnung der Gleich-

¹⁾ Z. f. ph. Ch. 68, 731 (1910).

gewichtskonzentrationen haben wir also folgende Beziehungen:

$$1. K_T = \frac{(H_2O) \cdot (CO)}{(H_2) \cdot (CO_2)}$$

Mittels

$$2. (H_2) = (CO_2)$$

ergibt dies

$$K_T (H_2)^2 = (H_2O) \cdot (CO)$$

Nun ist aber

$$3. \begin{aligned} (H_2O) &= a - (H_2) \\ (CO) &= b - (CO_2) \text{ und mittels 2. } = b - (H_2) \end{aligned}$$

somit erhalten wir

$$K_T (H_2)^2 = [a - (H_2)] \cdot [b - (H_2)]$$

Schließlich ist

$$4. a + b = 1$$

und damit

$$K_T (H_2)^2 = a \cdot b + (H_2)^2 - (H_2)$$

Damit gewinnt man zunächst (H_2) , woraus sich die Konzentrationen der übrigen Gase durch Einsetzen in die Gleichungen 2, 3 und 4 leicht berechnen lassen.

II. Einstellung des Gleichgewichtes geschieht über Kalk.

Um unter dieser Bedingung das Gleichgewicht berechnen zu können, müssen wir berücksichtigen, daß fortwährend die gebildete Kohlensäure bis auf einen von der Temperatur des Kalkes abhängigen Minimaldruck absorbiert wird, infolgedessen eine Volumenverminderung eintritt, da wir unter Atmosphärendruck arbeiten. Wir dürfen also, während wir im ersten Fall Partialdruck und Partialvolumen miteinander vertauschen konnten, jetzt nicht ohne weiteres die Partialdrucke im Gleichgewicht in Beziehung setzen zu den Partialdrucke bzw. Partialvolumen des Anfangsgases. Für das Gleichgewicht gilt wie im ersten Fall für die Partialdrucke

$$p_{H_2O} + p_{CO} + p_{H_2} + p_{CO_2} = 1,$$

während die Summe der Partialvolumen nicht mehr eins ist, sondern:

$$v_{\text{H}_2\text{O}} + v_{\text{CO}} + v_{\text{H}_2} + v_{\text{CO}_2} = v$$

Ferner ist: $v_{\text{H}_2\text{O}} = v \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}$ etc.

Nehmen wir nun an, das Gleichgewicht habe sich erst ohne Kalk eingestellt, wofür sich die Gleichgewichtskonzentrationen nach der oben angegebenen Formel berechnen lassen, und geben dann Kalk hinzu, wodurch Kohlensäure absorbiert wird, so daß Kohlenoxyd und Wasserdampf sich so lange zu Wasserstoff und Kohlensäure umsetzen müssen, bis ein neues Gleichgewicht erreicht ist, in welchem der Partialdruck der Kohlensäure gleich dem Druck der Kohlensäure über Calciumcarbonat ist, so müssen die in dieser zweiten Reaktionsphase verschwundenen Volumina von Wasserdampf und Kohlenoxyd einander gleich und die Summe der Volumen von Wasserdampf und Wasserstoff konstant sein. Es gelten also folgende beiden Gleichungen:

$$1. \quad (\text{H}_2\text{O}) - v_{\text{H}_2\text{O}} = (\text{CO}) - v_{\text{CO}}$$

$$2. \quad v_{\text{H}_2\text{O}} + v_{\text{H}_2} = (\text{H}_2\text{O}) + (\text{H}_2) = a$$

Ferner gilt wieder für das Gleichgewicht:

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

Indem wir $p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}}{v}$, $p_{\text{CO}} = \frac{v_{\text{CO}}}{v}$ und $p_{\text{H}_2} = \frac{v_{\text{H}_2}}{v}$

setzen, erhalten wir

$$3. \quad K_T = \frac{v_{\text{H}_2\text{O}} \cdot v_{\text{CO}}}{v_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot v}$$

Als vierte Gleichung nehmen wir

$$4. \quad v_{\text{H}_2\text{O}} + v_{\text{CO}} + v_{\text{H}_2} + v \cdot p_{\text{CO}_2} = v$$

Indem wir uns nun erinnern, daß $(\text{H}_2) = (\text{CO}_2)$ ist, also auch $(\text{CO}) + (\text{CO}_2) = (\text{CO}) + (\text{H}_2) = b$ ist, erhalten wir für die Berechnung von $v_{\text{H}_2\text{O}}$ die Gleichung:

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(\text{H}_2\text{O}) - (\text{CO})}{2} + \sqrt{\frac{K \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot a \cdot b}{1 - p_{\text{CO}_2} + K \cdot p_{\text{CO}_2}} + \frac{[(\text{H}_2\text{O}) - (\text{CO})]^2}{4}}$$

Hieraus lassen sich dann leicht v_{CO} , v_{H_2} und v und aus diesen wiederum $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{CO} und p_{H_2} berechnen.

Diese Ableitung gilt ohne weiteres nur für Temperaturen und Wasserdampfdrucke, die die Existenz von Calciumhydrat ausschließen. Von *J. Johnston*¹⁾ ist die Zersetzungskurve von Calciumhydroxyd bestimmt worden. Er fand, daß der Druck des Wasserdampfes über Calciumhydroxyd bei 547° C den Wert 1 Atm. erreicht. Von *H. Schottky*²⁾ wird zwar die Genauigkeit seiner Messungen angezweifelt, doch dürfen wir annehmen, daß wir uns bei 660° C sicher über der Zersetzungstemperatur des Hydroxydes befinden. Für diese Temperatur wurden die Gleichgewichtskonzentrationen für ein Anfangsgas von 82% Wasserdampf und 18% Kohlenoxyd in Tabelle II berechnet. Für den Partialdruck der Kohlensäure über Calciumcarbonat ist der von *E. H. Riesenfeld*³⁾ angegebene Wert genommen, der in neuester Zeit die Zersetzungskurve von Calciumcarbonat in guter Übereinstimmung mit *Zavrieff*⁴⁾ bestimmt hat.

1) l. c.

2) Z. f. ph. Ch. 64, 444 (1908)

3) Journ. chim. phys. VII. 561 (1909)

4) „ „ „ VII. 31 (1909)

Tabelle II.

$T = 600^{\circ}\text{C} = 873^{\circ}\text{ abs.}$	$K = 0,355 p_{\text{CO}} = 0,0121 \text{ atm.}$
I. ohne Kalk	II. mit Kalk.
$(\text{H}_2\text{O}) = 0,6548 \text{ atm.}$	$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,7749 \text{ atm.}$
$(\text{CO}) = 0,0148 \text{ „}$	$p_{\text{CO}} = 0,0012 \text{ „}$
$(\text{H}_2) = 0,1652 \text{ „}$	$p_{\text{H}_2} = 0,2164 \text{ „}$
$(\text{CO}_2) = 0,1652 \text{ „}$	$\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}} + p_{\text{H}_2}} = 0,0055 = 0,55\%$

Der Gehalt des Endgases an Kohlenoxyd ist durch den Bruch $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}} + p_{\text{H}_2}}$ gegeben. Er beträgt also theoretisch 0,55 %.

Die Rechnung zeigt, daß man bei 600°C einen für technische Zwecke brauchbaren Wasserstoff erhalten kann, falls sich das Wassergasgleichgewicht bei dieser Temperatur über Kalk genügend rasch einstellt.

Berechnung der Zusammensetzung des Endgases für Temperaturen, bei denen Calciumhydroxyd beständig ist.

Wesentlich einfacher gestaltet sich die Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung für Temperaturen, bei denen Calciumhydroxyd beständig ist, vorausgesetzt, daß der Partialdruck des Wasserdampfes im Anfangsgas den Dissociationsdruck des Hydroxydes nicht übertrifft. In der Gleichung

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

haben wir jetzt nur zwei Unbekannte, da die Konzentration des Wasserdampfes und der Kohlensäure durch den Wasser-

dampfdruck des Calciumhydroxydes bzw. den Kohlensäuredruck des Carbonates bestimmt sind. Das Verhältnis von $\frac{(CO)}{(H_2)}$ wird in diesem Falle

$$1. \quad \frac{(CO)}{(H_2)} = K_T \cdot \frac{p_{CO_2}}{p_{H_2O}}$$

Für die Berechnung der beiden Unbekannten haben wir dann noch als zweite Gleichung die Beziehung:

$$2. \quad (H_2) + (CO) + p_{H_2O} + p_{CO_2} = 1$$

Daraus folgt:

$$(H_2) = \frac{1 - p_{H_2O} - p_{CO_2}}{1 + K_T \cdot \frac{p_{CO_2}}{p_{H_2O}}}$$

$$(CO) = \frac{1 - p_{H_2O} - p_{CO_2}}{1 + \frac{1}{K_T \cdot \frac{p_{CO_2}}{p_{H_2O}}}}$$

Für $527^\circ C = 800^\circ$ abs. ist:

$$K_T = 0,225$$

$$p_{H_2O} = 0,692 \text{ atm.}$$

$$p_{CO_2} = 0,00265 \text{ atm.}$$

Daraus berechnet sich:

$$(H_2) = 0,305 \text{ atm.}$$

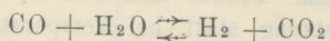
$$(CO) = 0,00026 \text{ atm.}$$

$$\frac{(CO)}{(CO) + H_2} = 0,00086 = 0,086 \% \text{ Kohlenoxyd im Endgas.}$$

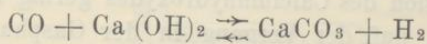
EXPERIMENTELLER TEIL.

Gesichtspunkte für die Ausführung der Versuche.

Die Aufgabe des Experiments war zunächst zwischen den beiden Reaktionswegen



und



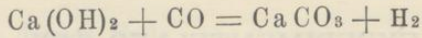
zu unterscheiden. Der reversible Übergang des Kalkhydrats und kohlensauren Kalks in Ätzkalk und Wasser bezw. Kohlensäure verknüpfen beide Gleichungen derart, daß für das Endresultat der Reaktionsweg ohne Belang ist. Für das Verständnis des Mechanismus aber ist es offenbar nötig festzustellen, ob die Reaktionsgeschwindigkeiten dem einen oder dem anderen Weg den Vorzug sichern.

Für die Ausführung der Versuche ergeben sich nun folgende Gesichtspunkte:

1. Es ist zu prüfen, ob beim Ansteigen der Reaktionstemperatur von Temperaturen, die sicher unterhalb, zu solchen, die sicher oberhalb des Zersetzungspunktes von Calciumhydroxyd liegen, beim Überleiten von Gemischen von Kohlenoxyd und Wasserdampf über Calciumoxyd die Geschwindigkeit des Umsatzes sich stetig ändert oder nicht.

2. Falls diese Änderung stetig sein sollte, ist zu untersuchen, ob sich das Resultat nicht dadurch ändert, daß man vor Beginn des Kohlenoxyd-Einleitens den Kalk auf sehr hohe Temperaturen erhitzt, um zu erzielen, daß von vornherein die Anwesenheit von Hydroxyd ausgeschlossen ist, weil dieses sich vielleicht bei Temperaturen, die nur wenig oberhalb seines Zersetzungspunktes liegen, nur sehr langsam zersetzt,

wodurch also auch dann die Möglichkeit des Ablaufs der Reaktion



gegeben wäre.

3. Eine Änderung des Mischungsverhältnisses von Kohlenoxyd und Wasserdampf müßte sich bemerkbar machen, falls die Reaktion in der Gasphase stattfindet, zum mindesten sobald der Wasserdampf weniger als 50% beträgt.

4. Als Gegenprobe ist noch die Einwirkung von wasserdampffreiem Kohlenoxyd auf Calciumhydroxyd und Calciumoxyd zu untersuchen. Findet mit dem Hydroxyd noch eine quantitative Umsetzung statt bei Temperaturen, bei denen die Dampftension des Calciumhydroxydes gering ist, so ist es nicht möglich, daß der Vorgang in der Gasphase allein vor sich geht. Sollte im anderen Falle das wasserfreie Kohlenoxyd sich auch mit dem Calciumoxyd zu Carbonat und Wasserstoff umsetzen, so beweist dies, daß das Oxyd noch Hydroxyd enthält.

Versuchsordnung.

Die Mischung eines Gases mit einer beliebigen aber konstanten Menge Wasserdampf läßt sich dadurch erreichen, daß man das betreffende Gas durch Wasser leitet, das auf eine konstante Temperatur erhitzt ist. Dabei nimmt der Partialdruck des Wasserdampfes in dem entstehenden Gasgemisch denjenigen Druck an, der dem Dampfdruck des Wassers bei der betreffenden Temperatur entspricht. Das aus Ameisensäure und Schwefelsäure hergestellte und in einer mit einem Le Rossignol-Ventil versehenen Stahlflasche unter Druck befindliche Kohlenoxyd wurde deswegen nach Passieren eines Blasenzählers durch eine zur Hälfte mit Wasser gefüllte zugeschmolzene Waschflasche geleitet. Diese wurde in einem cylindrisch geformten Siedegefaß auf konstanter Temperatur gehalten. Das Siedegefaß war mit einem Rückflußkühler versehen, wodurch es möglich war, als Siedeflüssigkeit beliebige Gemische von Alkohol und Wasser zu benützen. Die Erhitzung des Siedegefaßes geschah durch ein von außen

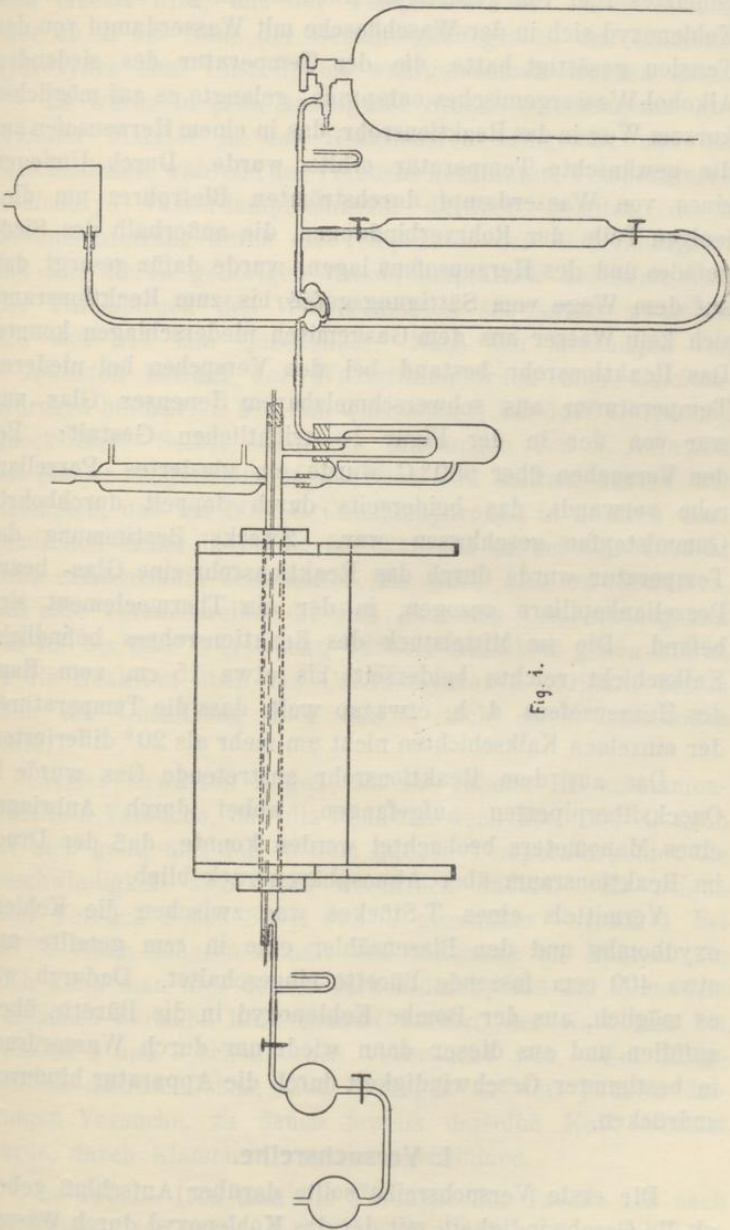


Fig. 1.

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 III b und III c. In Tabelle III b 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 III c 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

II. Versuchsreihe.

Wenn man von vornherein geneigt ist anzunehmen, daß die Reaktion über Calciumhydroxyd vor sich geht, so wird man gegen das Resultat der I. Versuchsreihe einwenden, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des Calciumhydroxyds eine sehr geringe sein kann, so daß es nicht ausgeschlossen wäre, daß in dem gebrannten Kalk, der ziemliche Mengen Feuchtigkeit enthielt, selbst bei 660° C noch genügend Hydroxyd vorhanden war, um eine Zeitlang wenigstens den Ablauf der Reaktion $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO} = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2$ zu ermöglichen. Um diesen Einwand zu prüfen, wurde bei einigen Versuchen, die in Tabelle IV zusammengestellt sind, der Kalk erst längere Zeit auf Temperaturen erhitzt, die weit über der Zersetzungstemperatur des Hydroxyds von 547° C lagen, bevor das Reaktionsgasgemisch übergeleitet wurde.

Tabelle IV.

Das Calciumoxyd vor Überleiten des Kohlenoxyd-Wasserdampf-gemisches auf hohe Temperaturen von über 1000° C gebracht.

Nr. des Versuches	Zusammensetzung des Anfangsgases		Temperatur des Kalkes	Geschwindigkeit des Kohlenoxyds	Gehalt des Endgases an Kohlenoxyd
	H ₂ O	CO			
	%	%	°C	ccm/Min.	%
25	82	18	650	10	3,5
26	81	19	613	10,8	1,3
27	81	19	655	10	4,0

Zu jedem Versuch wurde eine frische Kalkfüllung benützt. Bei Versuch 25 wurde der Kalk erst zwei Stunden lang auf 1000° C erhitzt, bei Versuch 26 sechs Stunden auf über 1000° C und 14 Stunden über 600° C und bei Versuch 27 4½ Stunden auf 1000—1100° C. Die Tabelle zeigt, daß auch unter diesen Bedingungen die Reaktion noch stattfindet;

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

IV. Versuchsreihe.

Der Widerspruch, in welchem die dritte Versuchsreihe zu den beiden ersten steht, erregte den Verdacht, daß bei den Versuchen 25, 26 und 27 der Tabelle IV die Erhitzung des Kalkes auf 1000°C und darüber nicht genügt hatte, um das Calciumhydroxyd völlig zu zersetzen, so daß vielleicht doch selbst bei diesen Versuchen die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Hydroxyd stattgefunden hat. Es mußte daher von neuem die Einwirkung eines Kohlenoxyd-Wasserdampfgemisches auf ein einwandfrei getrocknetes Calciumoxyd untersucht werden. Als einfachstes Mittel, Calciumoxyd zu trocknen, erschien es, nachdem nun einmal Temperaturerhöhung allein offenbar nicht genügte, längere Zeit Kohlenoxyd bei etwa 600°C darüber zu leiten. Ist die Vermutung richtig, daß die Reaktion zwischen Hydroxyd und Kohlenoxyd stattfindet, so muß hierbei das Hydroxyd allmählich aufgebraucht werden. Beim darauffolgenden Überleiten eines Kohlenoxyd-Wasserdampfgemisches bei Temperaturen, bei denen Calciumhydroxyd sich bei dem herrschenden Wasserdampfdruck sicher nicht mehr bilden kann, darf das Kohlenoxyd auch nicht mehr zu Wasserstoff umgesetzt werden oder doch nur in geringen Mengen, falls nämlich die Wassergasreaktion als Nebenreaktion gleichfalls stattfindet.

Die Resultate der zu diesem Zwecke angestellten Versuche sind in Tabelle VII zusammengestellt.

Die Versuche 33a und 34a zeigen, daß fast wasserdampffreies Kohlenoxyd sich noch umsetzt; es verschwinden im einen Fall 15%, im anderen 25% Kohlenoxyd. Aus den Versuchen 33b, 34b und 35b dagegen geht hervor, daß mit Kohlenoxyd vorbehandelter Kalk nicht mehr in dem Maße mit einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserdampf reagiert, wie dies die Versuche der Tabellen III und IV zeigen. Es wäre nun immerhin möglich gewesen, daß sich die Oberfläche des Kalkes infolge der Behandlung mit Kohlenoxyd mit einer Schicht von Carbonat bedeckt hatte, wodurch die Bedingungen auch für den Ablauf der Reaktion im Gasraum geändert

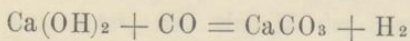
Tabelle VII.

Versuche mit Calciumoxyd, das durch Überleiten von Kohlenoxyd bei 600°C getrocknet worden war.

Nr. des Versuches	Zusammensetzung des Anfangsgases		Temperatur des Kalkes	Geschwindigkeit des Kohlenoxyds	Gehalt des Endgases an Kohlenoxyd
	H ₂ O	CO			
	%	%	°C	ccm/Min.	%
33 a	5	95	607	11,75	85
33 b	65	35	602	10,0	75,5
34 a	5	95	614	4,4	75
34 b	80	20	617	13,0	65
35 a	5	95	606	—	—
35 b	75	25	606	12	85

wären, da die Kohlensäure nicht mehr genügend rasch absorbiert werden kann. Deswegen wurde zwischen Versuch 35 a und b der Kalk auf über 1000°C erhitzt und längere Zeit trockne Luft übergeleitet, wobei das entstandene Carbonat sich hätte zersetzen müssen, Versuch 35 b zeigt aber, daß auch dann der Umsatz gegen die früheren Versuche sehr zurückbleibt.

Der, wenn auch geringe, Umsatz von Kohlenoxyd und Wasserdampf zu Wasserstoff, den die Versuche 33 b, 34 b und 35 b zeigen, beweist, daß auch die Wassergasreaktion stattfindet, allerdings im Vergleich zu der Reaktion



nur mit sehr geringer Geschwindigkeit.

Zusammenfassung.

Das Resultat dieser Untersuchung ist folgendes:

Die von *Merz* und *Weith* gefundene Umsetzung von Kohlenoxyd über gelöschtem Kalk zu Wasserstoff verläuft in

der Hauptsache über das Calciumhydroxyd; daneben findet auch die Wassergasreaktion statt.

Für die Verwendung dieser Reaktion für die technische Darstellung von Wasserstoff aus Wassergas ergeben sich folgende Gesichtspunkte:

1. Als Reaktionstemperatur ist eine Temperatur zu wählen, die unterhalb des von *J. Johnston* bei 547° C gefundenen Zersetzungspunktes des Calciumhydroxydes liegt, am besten etwa 500° C.

2. Ein höherer Wasserdampfzusatz zu dem Wassergasgemisch als der Dampftension des Calciumhydroxydes bei der betreffenden Reaktionstemperatur entspricht, ist zwecklos und wegen der Verdünnung der Reaktionsgase zu verwerfen.

Zusammenfassung