

**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**

[Einleitung]

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

55  
27  
28  
30  
31  
34  
40  
45  
45  
47  
49  
54  
55  
57

Die Entwicklung der technischen Darstellung von Wasserstoff hängt eng mit dem Ursprung und dem Fortschritt der Luftschiffahrt zusammen. Nachdem den *Gebrüder Montgolfier* die ersten Aufstiege im Freiballon mit geheizter Luft geglückt waren, versuchte der französische Physiker *Charles* es ihnen nachzumachen. Er füllte seinen Ballon mit Wasserstoff, der aus Eisen und Schwefelsäure dargestellt wurde. Diese Darstellungsmethode blieb bis in die neueste Zeit in Gebrauch.

Eine von dieser völlig verschiedene Methode wurde ebenfalls schon kurz nach dem Entstehen der Luftschiffahrt angewandt. Als die Franzosen in den Kriegen, die die junge Republik gegen fast ganz Europa zu führen hatte, zu Aufklärungszwecken Freiballons verwenden wollten, wäre die Ausführung dieses Vorhabens fast daran gescheitert, dass sie die für die Wasserstoffdarstellung notwendige Schwefelsäure nicht auftreiben konnten, weil das Rohmaterial, das damals noch allein für die Gewinnung der Schwefelsäure diente, der Schwefel, kaum für die Herstellung von Schiesspulver in genügender Menge aufgetrieben werden konnte. Es wurde damals vorgeschlagen, Wasserstoff durch Überleiten von Wasserdampf über glühendes Eisen darzustellen, eine Reaktion, die kurz zuvor von *Lavoisier* entdeckt worden war. Dieser Vorschlag wurde ausgeführt und die auf diese Weise mit Wasserstoff versehenen Ballons leisteten den Franzosen erhebliche Dienste.

Für sportliche Zwecke war die Verwendung des auf die eine oder andere Weise dargestellten Wasserstoffs zu teuer. Nach dem Emporblühen der Leuchtgasindustrie fand man in dem billigeren aber allerdings schwereren Steinkohlengas einen willkommenen Ersatz für den Wasserstoff. Als erster, der Leuchtgas verwendet haben soll, wird der Chemiker und Physiker *J. P. Minkellers* (1783) genannt. Das Leuchtgas

diente fortan fast ausschließlich zum Füllen der Freiballons. Zwar wurde die Darstellung von Wasserstoff aus Eisen und Schwefelsäure durch Verwendung von Zink und Vervollkommnung der Apparatur verbessert, auch lernte man bei der Wasserstoffgewinnung aus Eisen und Wasserdampf das Eisen durch Generatorgas oder Wassergas wieder zu reduzieren, wodurch sich das Eisen wesentlich besser ausnützen ließ, doch war der Wasserstoff immer noch zu teuer im Vergleich zum Leuchtgas, und billigere Methoden neu auszuarbeiten, dazu war kein Grund vorhanden, da man eben auf Wasserstoff allein nicht angewiesen war.

Auch die Einführung der elektrolytischen Darstellung der Alkalien in den achtziger Jahren, wobei große Mengen Wasserstoff als Abfallprodukt erhalten werden, änderte wenig am Verhältnis von Wasserstoff und Leuchtgas im Gebrauch für Luftschiffahrtzwecke, da der so gewonnene Wasserstoff als Quelle billigen Wasserstoffs natürlich nur lokale Bedeutung hatte. Denn die Kompression in Stahlflaschen und der Versand verteuern ihn sehr.

Erst als man anfang, lenkbare Luftschiffe zu bauen, und als die Technik für die autogene Schweißung und anderes, insbesondere in neuester Zeit für die Ammoniaksynthese nach *Haber*, große Mengen Wasserstoff nötig hatte, wurde die Lösung des Problems, Wasserstoff auf billige Weise herzustellen, aktuell. Man versuchte für Zwecke der Luftschiffahrt nach einem Vorschlag von *H. Bunte* das spec. Gewicht von Leuchtgas durch Hitzewirkung zu verringern, was der *Kontinental Gasgesellschaft* auch gelang. Die alte Methode der Wasserstoffdarstellung aus Eisen und Wasserdampf wurde durch *Strache*, *Krupp*, *Dellwick-Fleischer Wassergasgesellschaft* und andere verbessert. *Linde* trennt Wassergas in Wasserstoff und Kohlenoxyd, indem er das Kohlenoxyd nach einem seiner Luftverflüssigung völlig analogen Verfahren aus dem Gemische der Gase zur Verflüssigung bringt, während Wasserstoff gasförmig bleibt. *Frank* entfernt aus dem Wassergas Stickstoff und die letzten Reste von Kohlenoxyd durch Absorption mit Calciumcarbid. Eine

holländische Gesellschaft zersetzt Petroleum an glühendem Koks, wodurch sie etwa 95%igen Wasserstoff erhält. Ein anderes Verfahren schließlich besteht darin, daß man Acetylen in der Hitze in Wasserstoff und Kohlenstoff aufspaltet.

In neuerer Zeit wurde auch eine Methode vorgeschlagen, die darauf beruht, daß beim Überleiten über gelöschten Kalk bei hohen Temperaturen Kohlenoxyd sich zu Carbonat umsetzt, während Wasserstoff frei wird. In Anbetracht der Wichtigkeit, welche eine billige Wasserstoffdarstellung in der Neuzeit besitzt, und da diese Umsetzung auch sonst sehr interessant erschien, untersuchte ich auf Veranlassung von Herrn Geheimrat *Bunte* diese Reaktion im Sommersemester 1909 im Laboratorium des chemisch-technischen Institutes der Technischen Hochschule Karlsruhe. Es sollte ermittelt werden, unter welchen Bedingungen diese Reaktion einen für ihre Verwendung in der Technik günstigen Verlauf nimmt.

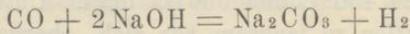
Die Vorversuche zeigten, daß das geeignetste Temperaturgebiet zwischen 450°C und 550°C liegt. Unterhalb 450°C geht die Reaktion zu langsam vor sich, oberhalb 550°C war der Umsatz ebenfalls kein vollständiger mehr, was auf die ungünstigeren Verhältnisse der reagierenden Stoffe im Gleichgewicht zurückgeführt wurde. Es wurde dabei von der Ansicht ausgegangen, daß der Vorgang auf der Beschleunigung der Wassergasreaktion durch die Oberflächenwirkung des Kalkes beruht, mit der Besonderheit, daß gleichzeitig durch den Kalk der Partialdruck der Kohlensäure auf einen sehr kleinen Druck herabgesetzt wird, wodurch naturgemäss in der Gleichung

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

der Partialdruck des Kohlenoxyds ebenfalls ein sehr geringer wird. Die Möglichkeit einer Einwirkung des Kohlenoxyds auf die feste Phase Kalk wurde nicht in Betracht gezogen, da eine Angabe des Abegg'schen Handbuches<sup>1)</sup> als richtig angesehen wurde, nach welcher nach Messungen von *Le*

1) Bd. II. 2. Abt. S. 113.

*Chatelier* der Wasserdampfdruck über Calciumhydroxyd bereits bei 450° C eine Atmosphäre beträgt. Prof. *F. Haber* machte jedoch darauf aufmerksam, daß eine derartige Beschleunigung der Wassergasreaktion allein durch die katalytische Oberflächenwirkung des Kalkes kaum zu erwarten, sondern vielmehr die direkte Einwirkung von Kohlenoxyd auf Calciumhydroxyd als wahrscheinlicher anzusehen sei, da nach den neuesten Messungen von *J. Johnston*<sup>1)</sup> der Wasserdampfdruck über Calciumhydroxyd erst bei 547° C den Wert einer Atmosphäre erreicht. Dabei kann man zur Erklärung des Reaktionsverlaufes annehmen, daß sich intermediär Ameisensäurer Kalk bildet, analog der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumhydroxyd bei ca. 150° und der von *F. A. Weber*<sup>2)</sup> gefundenen Formiatbildung aus Kohlenoxyd und Barytlaug. Die anschließende Zersetzung des Formiats bringt dann den Gesamtvorgang in unmittelbare Analogie zu der von *Haber* und *Bruner*<sup>3)</sup> studierten Reaktion



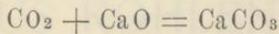
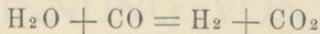
Es war ferner im Verlaufe der erwähnten Untersuchungen gefunden worden, daß die Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserdampf zu Wasserstoff beim Ueberleiten über Kalk in hohem Masse beschleunigt wird durch die Gegenwart weniger Prozente Eisenoxyd. Diese Erscheinung wurde darauf zurückgeführt, daß einerseits Kohlenoxyd auf die Oxyde des Eisens reduzierend, andererseits Wasserdampf auf Eisen und Eisenoxydul oxydierend wirkt, und daß dieser Vorgang der wechselweisen Reduktion und Oxydation, der unter bestimmten Bedingungen stationär werden wird, d. h. daß ebensoviel Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydiert wie gleichzeitig Wasserdampf zu Wasserstoff reduziert wird, schneller verläuft als der direkte Umsatz der Gase. Doch fehlte auch hierfür noch eine einwandfreie Bestätigung.

1) Z. f. ph. Ch. 62, 336 und 65, 740 (1908).

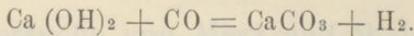
2) Über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natronlaug (Dissertation Karlsruhe 1908).

3) Zeitschr. f. Elektrochemie 10 (1904) 697.

Im Anschluß an diese Voruntersuchung unternahm ich nun vorliegende Arbeit. Dieselbe zerfällt in zwei Teile. Der erste beschäftigt sich mit der Frage, ob der Wasserstoff, der beim Ueberleiten eines Gemisches von Kohlenoxyd und Wasserdampf über Kalk entsteht, sich im homogenen System bildet nach der Gleichung:



oder im heterogenen System durch die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kalkhydrat nach der Gleichung:



Im zweiten Teil wird die katalytische Wirkung des Eisens auf die Wassergasreaktion untersucht.

