

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

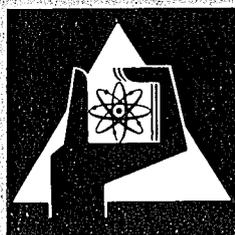
Februar 1974

KFK 1915

Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik

Wasserstoffgewinnung aus Wasser mittels Reaktorwärme

S. Dorner, W. Schnurr



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 1915

Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik

Wasserstoffgewinnung aus Wasser mittels Reaktorwärme

von

S. Dorner

W. Schnurr

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die bis jetzt vorgeschlagenen bzw. bekanntgewordenen Verfahren zur Wasserstoffgewinnung mittels Reaktorwärme diskutiert. Die kritische Durchsicht zeigt, daß sich bis jetzt kein brauchbares Verfahren angeben läßt, deshalb wurde durch eine erweiterte Verfahrenssystematik versucht neue Verfahrensmöglichkeiten aufzuzeigen. Aus dieser Verfahrenssystematik lassen sich neue Arbeitshypothesen aufstellen.

Hydrogen Production from Water by Reactorheat

Summary

In this paper the already proposed or known procedures of obtaining hydrogen by means of reactor heat are discussed. The critical review shows that so far an adequate procedure cannot be proposed; therefore, we attempted to indicate novel processing means using an extended process systematics. New working hypotheses can be established on the basis of this process systematics.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
2. Wasserstoff als Energieträger
3. Möglichkeiten der Wasserstofferzeugung mittels Kernenergie
4. Wasserstoffgewinnung aus Wasser
5. Vorgeschlagene chemische Prozesse
 - 5.1. Vorgeschlagene Kreisprozesse
 - 5.1.1. Dreistufenprozesse
 - 5.1.2. Mehrstufenprozesse
 - 5.1.3. Vorgeschlagene Mehrstufenprozesse
6. Zur Verfahrenssystematik der chemischen Wasserzerlegung
 - 6.1. Allgemeine Einteilung
 - 6.2. Mehrstufen-Oxidreaktionen
 - 6.2.1. Auswahl der Säure
 - 6.2.2. Hydrolyse des entstandenen Salzes
 - 6.3. Prozeß mit Base als Lösemittel
 - 6.4. Mehrstufenprozesse-Hydridreaktionen
 - 6.5. Kombinierte Verfahren
7. Zusammenfassung und Ausblick
8. Literatur
9. Tabellen

1. Einleitung

Wasserstoff ist ein wichtiger Rohstoff für die chemische Industrie, so wird Wasserstoff bei der Synthese von Ammoniak, Methanol, Benzin, Blausäure und Salzsäure, bei der Fetthärtung, verschiedenen chemischen Reduktionen u.a.m. in großen Mengen benötigt /1/. Der Wasserstoffverbrauch als chemischer Rohstoff wurde z.B. für das Jahr 1970 auf etwa $200 \cdot 10^9 \text{ Nm}^3$ geschätzt, wovon die Hälfte für die Ammoniaksynthese verwendet wurde /2/. Der Wasserstoff wird außer durch Elektrolyse und der Zerlegung des Wassers mittels unedlerer Metalle hauptsächlich über die Wasser-gasreaktion d.h. Reduktion des Wassers über Kohle und thermische und katalytische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen (Reformieren) gewonnen.

Wasserstoff könnte neben der Rolle als Rohstoff auch eine überragende Bedeutung als Energieträger erhalten, wenn es gelänge mit der erzeugten Wärme in Kernreaktoren das Wasser in einem geschlossenen Kreisprozeß direkt zu zersetzen. Die Frage nach einem geeigneten Energieträger wird in dem Maße zunehmen, je mehr die fossilen Brennstoffvorräte, wie Kohle, Erdöl und Erdgas abnehmen.

Durch die Kernenergie ist uns eine fast unerschöpfliche Energiequelle erschlossen. Die Nutzung dieser Energie geschieht hauptsächlich über den daraus erzeugten elektrischen Strom. Der elektrische Strom besitzt neben vielen Vorteilen den Nachteil, daß er schlecht lagerbar und transportierbar ist und seine Verteilung mit relativ hohen Kosten verbunden ist. Deshalb erscheint es notwendig, sich neben der Erzeugung des Stromes aus der Kernenergie auch nach einem zweiten Energieträger umzusehen. Dazu bietet sich Wasserstoff an.

2. Wasserstoff als Energieträger

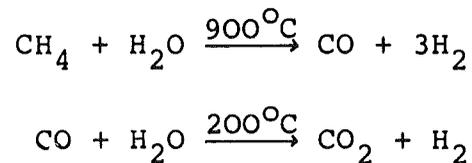
Die Verwendung des Wasserstoffs als Energieträger wird begründet durch seine leichte Transportierbarkeit und vielfältige Verwendbarkeit. Die leichte Transportierbarkeit des Wasserstoffs kann bereits durch dessen hohen Anteil in den konventionellen Gasen, wie z.B. im Stadtgas (50 Vol.%) und Wassergas (50 Vol.%), ersehen werden. Neben der Verwendung in der chemischen Industrie läßt sich beweisen, daß der Wasserstoff als Energielieferant in fast allen Bereichen, in der z.Z. primäre Energieträger eingesetzt werden, verwendbar ist. Dazu sollen nur einige der wichtigsten Anwendungsmöglichkeiten erwähnt werden: der Haushaltssektor, industrieller Bereich, Transportwesen (auch Luftverkehr), Raumfahrt und Eisenmetallurgie. Zieht man noch in Betracht, daß die zukünftige technische Entwicklungen Bereiche erschließen könnte bei denen der Wasserstoff als wichtige Komponente eine entscheidende Rolle spielte, wie z.B. die Erzeugung von elektrischer Energie in Brennstoffzellen oder die Erzeugung von Proteinen mit Primärstruktur mittels bestimmter Hefearten, dann überrascht es nicht, daß man an einigen Stellen neue Wege zur Wasserstoffherstellung prüft /3-9/.

3. Möglichkeiten der Wasserstoffherzeugung mittels Kernenergie

Der Anteil des Wasserstoffs in der Erdkruste und Luft wird auf 0,88 Gew.% geschätzt, damit steht er auf der 9.Stelle der Häufigkeitsliste der Elemente. In der Natur tritt uns Wasserstoff hauptsächlich als Wasser und in organischen Verbindungen wie des Erdöls, Erdgases (80-95% Methan) und der Kohle entgegen. Die organischen Verbindungen stellen

bereits Energieträger dar, daher erscheint die Gewinnung des Wasserstoffs aus diesen Verbindungen nichts Umwälzendes.

Ein Beispiel für die Wasserstoffdarstellung aus organischen Verbindungen stellt die Spaltung von Methan oder auch höheren Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf, das sog. Steam Reforming, dar:



Bei diesem Prozeß wird neben dem Wasserstoff aus dem Methan auch Wasserstoff aus Wasser frei. Aus der Reaktionsgleichung wie aus der Wirtschaftlichkeitsgleichung /3/ ergibt sich, daß in dem erzeugten Reaktionsprodukt - im Wasserstoff - auch Reaktorwärme eingespeichert wäre. 1 Mol Methan liefert bei der Verbrennung 210,8 kcal und 1 Mol Wasserstoff (zu $\text{H}_2\text{O}_{fl.}$) 67,8 kcal. Trotzdem träte durch dieses Verfahren keine grundsätzliche Änderung unserer Energiebilanz ein, da man Primärenergieträger und wichtigen Ausgangsstoff für verschiedene organische Synthesen verbrauchen würde. Bei den bisher gebräuchlichen Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff aus 1 m³ Methan benötigt man etwa 0,6 m³ CH₄ für die Erzeugung der Wärmemengen, die für die Dampferzeugung, die Methanvorwärmung und die Durchführung der endothermen Reaktion verbraucht werden /3/. Lediglich die Ersetzung dieser Energiebeträge durch billigere Reaktorwärme stellte ein Gewinn dar. Dagegen würde die Gewinnung des Wasserstoffs aus Wasser mittels Reaktorwärme unsere Energiewirtschaft effektiver bereichern und ihr manche günstige Aspekte verleihen.

4. Wasserstoffgewinnung aus Wasser

Wenn man den Wasserstoff aus seinem wichtigsten Vorkommen in der Natur, d.h. aus dem Wasser gewinnen will, wären prinzipiell biochemische, physikalisch-chemische, physikalische und chemische und die Kombination dieser Verfahrensmöglichkeiten in Betracht zu ziehen.

Die Assimilation stellt einen biochemischen Prozeß dar, bei dem durch Photosynthese aus dem Kohlendioxid der Luft und aus Wasser Zucker, Stärke und andere Kohlenhydrate unter Mitwirkung des Chlorophylls der Pflanze synthetisiert wird. Über diesen Prozeß entstanden praktisch unsere ganzen fossilen Brennstoffe, damit wäre der Weg aufgezeigt wie über solch einen Prozeß die Wasserstoffherzeugung aus Wasser möglich wäre. Eine technische Auswertung dieser Möglichkeit zeichnet sich nicht ab /35/.

Unter den physikalisch-chemischen Verfahren tritt die Elektrolyse als ein erprobtes und in der Industrie angewandtes Verfahren auf. Die Elektrolyse wird insbesondere dort angewandt, wo sich billiger elektrischer Strom anbietet, wie das bei der Firma Norsk Hydro (Norwegen) der Fall ist, wo jährlich 350000 t Wasser zu $440 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ Wasserstoff elektrolysiert wird /1/. Diese Möglichkeit erscheint praktikabel, ihr haftet nur der Nachteil an, daß man die Kernreaktorwärme zuerst mit einem relativ niedrigem Wirkungsgrad in elektrische Energie umwandeln muß. Die Effektivität des Gesamtprozesses wird durch die Stromausbeute von 95% bei der Elektrolyse noch weiter erniedrigt /10/. Bei der Wirtschaftlichkeitsberechnung sind die Anlagekosten für die Stromerzeugung und für die Elektrolyse zu berücksichtigen.

Eine optimale Reaktorwärmeausnutzung wäre durch die thermische Dissoziation des Wassers denkbar. Das Wasser zersetzt sich aber erst oberhalb 2500°C in merklichen Mengen so daß dieses physikalische Verfahren als technisch un-

durchführbar ausscheidet.

Damit verbleibt noch zu prüfen die chemische Verfahrensmöglichkeiten.

5. Chemische Kreisprozesse

In einem geschlossenen chemischen Kreisprozeß sollte durch Einbringen eines oder auch mehrere weitere Stoffe die Zerlegung des Wassers bei niedrigeren Temperaturen erreicht werden. In den Prozeß sollte nur Wasser laufend zugeführt werden und als Produkt Wasserstoff und Sauerstoff abgezogen werden. Der Prozeß könnte theoretisch dabei über zwei, drei oder mehreren Stufen ablaufen.

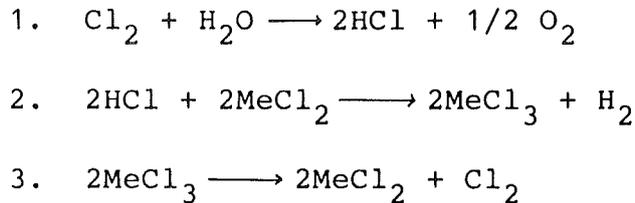
Bei einem Zweistufenprozeß sollte es theoretisch möglich sein mit 300°C Temperaturunterschied das Wasser zu zerlegen. Wie aber bereits J.E.Funk und R.M.Reinstrom /6/ feststellten läßt sich kaum eine Substanz finden mit der das zu erreichen ist. Der Vorschlag in dem britischen Patent 232, 431 /11/, nach dem mit Quecksilberdampf bei 360°C das Wasser zu zersetzen ist, würde einen Zweistufenprozeß darstellen. In Wirklichkeit ist dieser Prozeß undurchführbar, da das Quecksilber auch bei höheren Temperaturen nicht mit H_2O reagiert.

In Tab. 1 sind die bis jetzt bekanntgewordenen Verfahren zusammengefaßt.

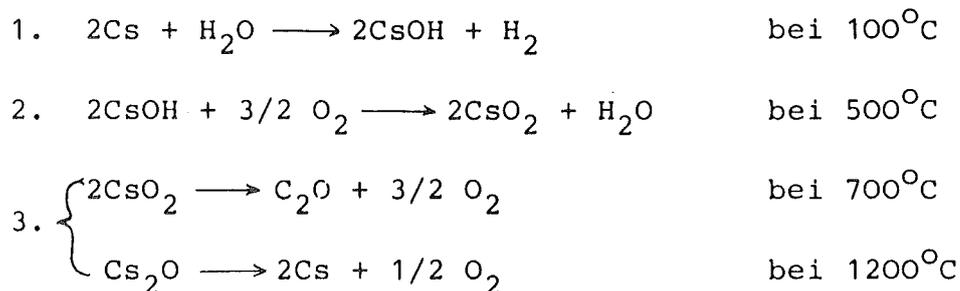
5.1. Vorgeschlagene Kreisprozesse

5.1.1. Dreistufenprozesse

Dreistufenprozesse wurden von J.E.Funk und T.J.Hirt /12/ vorgeschlagen. Das Reaktionsschema dieser Kreisprozesse lautet:



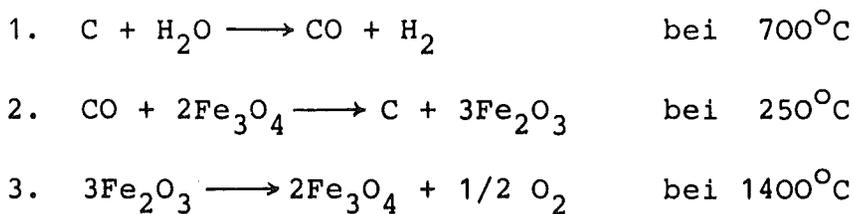
wobei Me für Tantal, Wismut, Quecksilber oder Vanadium steht. Mit dem meistversprechenden Vanadium wurden einige Untersuchungen durchgeführt, wobei aber festgestellt wurde, daß keine Reaktion zwischen VCl_2 und HCl stattfindet /13/, was aber auch aus thermodynamischen Rechnungen zu erwarten ist. Der Dreistufenprozeß von A.R.Miller und H.Jaffe /14/ sieht die Verwendung von Alkalimetall insbesondere von Caesium zur Wasserzerlegung vor:



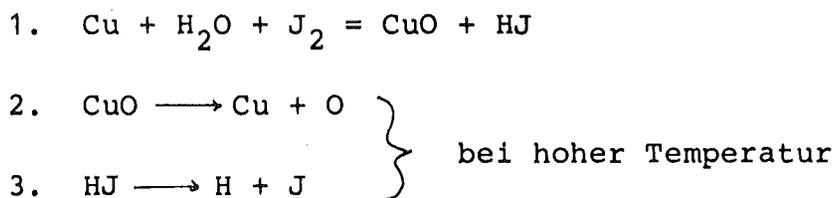
Obwohl für diesen Prozeß keine experimentellen Versuche bekannt sind, kann auch dieser Vorschlag als unrealistisch angesehen werden. Denn bereits vom Standpunkt der in der Patentschrift optimistischer Wärmebilanz (142,5 kcal/Mol H_2) ergebe einen Wirkungsgrad von weniger als 40% bei einer technisch kaum zu bewältigenden Temperatur von über 1200°C . Noch entscheidender ist es aber, daß in Reaktion 2 das Gleichgewicht weitgehend auf die linke

Seite verschoben ist und kaum brauchbare Verfahren für die Trennung der Elemente Caesium und Sauerstoff bekannt sind.

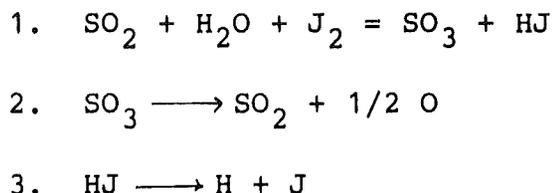
Auch der in der Literatur angeführte Prozeß mit Eisenoxid und Kohlenstoff als Betriebsstoff erscheint aus gleichen Gründen wie bei dem vorherigen Prozeß unbrauchbar. Die höchste Prozeßtemperatur wird hier sogar mit 1400°C verlangt /4/:



Über die zwei von R.Schulten /15/ vorgeschlagenen Dreistufenprozesse sind keine technische Durchführungsanleitungen bekannt. Der erste Kreisprozeß beruht auf der Oxidation eines Metalls wie z.B. des Kupfers mittels Wasserdampf und Jod:



Der andere Vorschlag basiert auf folgenden Reaktionen:



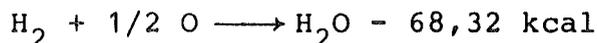
Die wirtschaftliche Durchführbarkeit des ersten Prozesses scheint insbesondere durch die hohe Zersetzungstemperatur des CuO (1026°C) und die noch zu klärende erste Reak-

tion fraglich. In dem zweiten Prozeß sind die Trennung der Produkte in der ersten Reaktion und die hohe Zersetzungstemperatur des SO_3 , ohne Katalysatoren erst bei 1500°C , die in Frage stehenden Stufen. Der zweite Vorschlag wäre bei seiner eventuellen Durchführbarkeit durch die gasförmigen bzw. dampfförmigen Ausgangs- und Endprodukte verfahrenstechnisch günstiger zu bewältigen.

5.1.2. Mehrstufenprozesse

Chemische Reaktionen sind begleitet durch Energieverteilung zwischen dem reagierenden System und der Umgebung. Das wird durch Wärmeerzeugung oder Wärmeaufnahme angezeigt. Da ein System im allgemeinen stabiler wird durch abnehmenden Wärmeinhalt, werden auch die Reaktionen im allgemeinen in dieser Richtung ablaufen. Das bewirkt eine negative Reaktionswärme bzw. eine Wärmeabgabe während der Reaktion. Wenn während einer Reaktion Wärme freigesetzt wird sprechen wir von einer exothermen Reaktion, bei einer Wärmeabsorption bzw. Wärmeaufnahme von einer endothermen Reaktion.

Das System Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser ist energetisch bei 298°K wie folgt beschrieben:



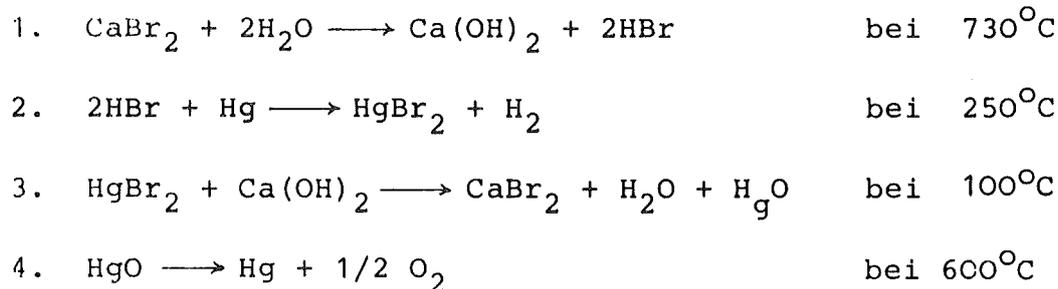
Um Wasser in die Ausgangsstoffe zu überführen wird es notwendig sein, die erforderliche Reaktionsenthalpie dem System zuzuführen. Da die Enthalpiebilanz unabhängig ist vom Weg, bietet sich ein Mehrstufenprozeß an. Wenn man dabei noch beachtet, daß Reaktionen mit einer freien Energieänderung von mehr als 10 kcal im allgemeinen als unbrauchbar gelten, wird ersichtlich, daß nur

Mehrstufenprozesse zur chemischen Zersetzung des Wassers aussichtsreicher sind. Die freie Bildungsenergie des Wassers beträgt bei 298°K -56,72 kcal/Mol. Die Beziehung der freien Bildungsenergie zur Bildungsenthalpie ist durch die Gibbs-Helmhotzsche Gleichung gegeben:

$$\Delta F_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$$

5.1.2.1. Vorgeschlagene Mehrstufenprozesse

Bis jetzt ist das sog. Mark-I-Verfahren am bekanntesten /4/. Die wichtigsten Teilreaktionen des Mark-I-Verfahrens sind:



Obwohl die Autoren ihren Vorschlag sehr optimistisch beurteilten und annahmen, daß das Verfahren in absehbarer Zukunft den Energiemarkt zugunsten des Wasserstoffs einschneidend verändern könnte /4/ und trotz Pressemeldungen, daß in Ispra Wasserstoff erzeugt wird, der nur halb so teuer wie bei der Elektrolyse ist /14/, ist dieser Kreisprozeß sehr skeptisch zu beurteilen. Außer der vierten Stufe, in der das Quecksilber wiedergewonnen wird, sind die Reaktionsabläufe in den anderen Stufen noch bei weitem nicht voll aufgeklärt. Obwohl neuere Messungen eine günstigere Gleichgewichtskonstante als die aus der Literatur ermittelnden für die erste Stufe liefern /15,16/ und obwohl man das Reaktionsprodukt HBr kontinuierlich aus dem Reaktionsraum abziehen kann, treten insoweit Schwierigkeiten auf, daß im Laufe des Reaktionsablaufs die HBr-Produktion nachläßt. Da ist auf die Mischung der entstehenden festen Produkte CaO bzw. Ca(OH)_2 und der Ausgangssubstanz CaBr_2 /17/ und die ungünstigen Bedingungen für die Reaktion des dampfförmigen Wassers und der festen Phase (CaBr_2 und feste Reaktionsprodukte) zurückzuführen. Das bedingt für die erste Stufe einen hohen Wasserdurchsatz.

Die ökonomische Seite dieses Prozesses wird in der zweiten Stufe insbesondere durch die langsame Lösegeschwindigkeit des Quecksilbers in HBr belastet. Die Lösegeschwindigkeit

ist von der Kontaktfläche Quecksilber und HBr abhängig. Um eine große Oberfläche der Säure anbieten zu können wird zusätzliche Zerkleinerungsarbeit zu leisten sein. Die geringe Lösegeschwindigkeit des Quecksilbers bedingt weiterhin den Einsatz von großen Stoffmengen im Kreisprozeß, was mit hohen Investitionskosten und Umweltgefahren durch das Quecksilber verbunden ist.

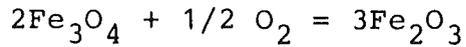
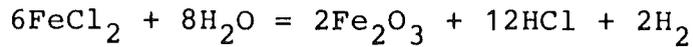
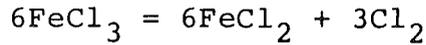
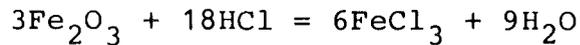
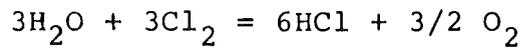
Auch die Reaktion der dritten Stufe verläuft nicht vollständig /15/, so daß auch für diese Stufe ein großer Massendurchsatz erforderlich ist. Der Massendurchsatz wird in wässriger Lösung durch die geringe Löslichkeit sowohl des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wie des CaBr_2 noch zusätzlich stark erhöht.

Der praktischen Durchführbarkeit dieses vorgeschlagenen Prozesses kann eine Reihe Hindernisse entgegengehalten werden, wie:

- a) unabänderlich großer Chemikalienumlauf,
- b) ungelöste Korrosionsprobleme,
- c) geringe Raum-Zeit-Ausbeute einiger Stufen (heterogene Reaktionsgemische),
- d) apparative und verfahrenstechnische Schwierigkeiten,
- e) hohe Kosten sowohl für Installation- und Betriebsmittel-Investitionen wie für den Betrieb der Anlage,
- f) evtl. Genehmigungsschwierigkeiten wegen auftretenden Umweltproblemen.

Auch die Modifikationen des Mark-I-Verfahrens wie z.B. die Verwendung von Cu anstatt Hg oder Sr anstatt Ca verbessert nicht die praktische Durchführbarkeit.

Für andere bekanntgewordenen Verfahren fehlen weitgehend die Durchführungsdaten. Hier sei nur erwähnt z.B. Mark I-7 /18/ mit sechs Reaktionsschritte:



Die erste Stufe ist identisch mit der von J.E.Funk und T.J.Hirt /12/ vorgeschlagenen Stufe. Die zweite Reaktion ist dem Chemiker geläufig, denn das Fe_2O_3 ist in HCl löslich. FeCl_3 ist bekannt als flüchtig mit einem Schmelzpunkt von 282°C und Siedepunkt von 315°C . FeCl_3 ist nicht in der Tabelle der Metallhalogenide mit hinreichend hoher thermischer Stabilität im Handbook of Chemistry and Physics aufgenommen, daher könnte geschlossen werden, daß bei höherer Temperatur eine Zersetzung eintritt. Die vierte und fünfte Reaktionsstufe wird nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht führen, wobei zu beachten ist, daß die vierte praktisch die Umkehrreaktion der zweiten Stufe ist. Die fünfte kann nur bei relativ hohen Temperaturen ablaufen.

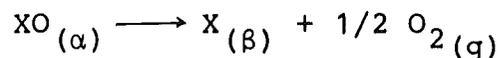
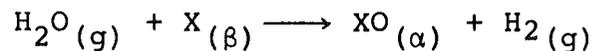
6. Zur Verfahrenssystematik der chemischen Wasserzerlegung

Die kritische Durchsicht der bisher vorgeschlagenen und diskutierten Verfahren zeigt, daß noch kein sicherer und brauchbarer Weg zur Wasserstoffgewinnung mittels Reaktorwärme vorliegt./33, 34/. Darum soll durch eine Systematik versucht werden eventuell neue Möglichkeiten aufzuzeigen.

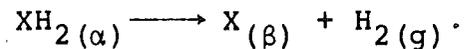
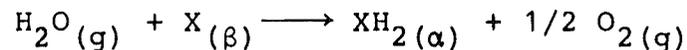
6.1. Allgemeine Einteilung

Prinzipiell kann man von zwei Möglichkeiten ausgehen, wie das auch J.E.Funk und R.M.Reinstrom /6/ taten, von:

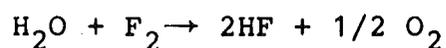
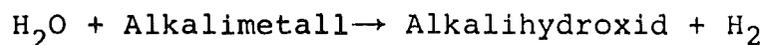
Oxid-Reaktionen:



und Hydrid-Reaktionen:



X steht für den zu suchenden Stoff. In der Tat lassen sich für beide Reaktionstypen Beispiele für die erste Reaktionsstufe angeben:

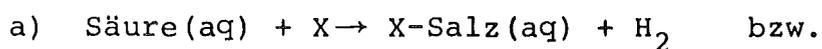


In beiden Fällen bilden sich Verbindungen mit höherer freien Bildungsenergie, d.h. man schafft sich energetisch noch ungünstigere Verhältnisse. Daher erscheint es folgerichtig, an wässrige Lösungen von Säuren oder Basen als Ausgangssubstanz zu denken, wobei die Säure bzw. Base nur eine Art Katalysator im Prozeß erscheint.

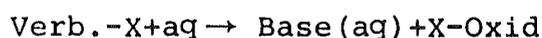
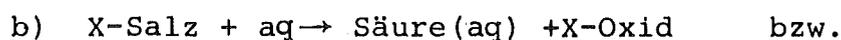
6.2. Mehrstufenprozesse - Oxidreaktionen

6.2.1. Prozeß mit Säure als Lösemittel

Wenn man als Ausgangsstoffe Lösungen von Säuren oder Basen nimmt, hat die erste Stufe wie folgt abzulaufen:



Beim Versuch mit möglichst wenig Stufen auszukommen sollte die zweite Stufe lauten:



Bei diesem Teil eines Kreisprozesses stehen drei Komponente zur freien Wahl: Säure, X als ein Metall und Base. aq steht für Wasser bzw. wässrige Lösung.

6.2.1. Auswahl der Säure

Bei den Säuren kann man sauerstofffreie und sauerstoffhaltige (einschließlich organische) unterscheiden. Bei einigen Lösevorgängen mit sauerstoffhaltigen Säuren wird kein Wasserstoff sondern die entsprechende Metalloid-Sauerstoffverbindung wie SO_2 , NO_2 freigesetzt. Die thermische Zersetzung dieser Salze führt auf jeden Fall zu den entsprechenden Sauerstoffmetalloidverbindungen und Metalloxid. Damit taucht die Frage nach der Wiedereinführung des Säurerestes und nach der Zersetzlichkeit des Oxides auf. Von den sauerstofffreien Säuren sind die Halogenwasserstoffsäuren: HF, HCl, HBr und HI, die stärksten; bereits die Wasserstoffverbindungen der 6. Gruppe (H_2S , H_2Se und H_2Te) sind schon sehr schwache Säuren. Die Wasserstoffverbindungen der Stickstoffgruppe (5. Gruppe) sind bereits basisch. NH_3 , PH_3 .

Die Säureauswahl wird durch das auszuwählende Metall bedingt.

6.2.2. Hydrolyse des entstandenen Salzes

Wenn man mit Säuren den Wasserstoff freisetzt muß zwangsweise eine der nächsten Stufen die Separierung der eingesetzten Säure sein. Der einfachste Weg wäre die Hydrolyse, d.h. durch Wasser das Salz in freie Säure und freie Base zu spalten. Die Salze schwacher Säuren und schwachen Basen sind in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten. Aus diesem Grund erschiene es vorteilhafter, schwächere Säuren in den Kreisprozeß einzubringen. Wünschenswert wäre es, daß die bei der Hydrolyse entstehende Base ein Oxid mit niedriger Zersetzungstemperatur liefert. Tab.2 enthält gängige Metalle deren Oxide die niedrigste Zersetzungstemperatur aufweisen. Da kein Metall zu finden ist, welches sich gut lösen läßt und dessen hydrolysiertes Salz ein bei technisch beherrschbaren Temperaturen zersetzbares Oxid liefert, wird es notwendig sein, das gelöste Metall mit einer Base zu fällen und das daraus entstehende Salz zu hydrolysieren. Es kann sich als notwendig erweisen, noch eine weitere Prozeßstufe einzuschieben, in der das entstandene Salz mit einem Oxid eine Austauschreaktion eingeht um ein besser hydrolysierbares Salz zu erhalten. Diese Austauschreaktionen könnten auch in schmelzflüssigen Zustand vorgenommen und die Reaktionspartner über die Dampfphase getrennt werden.

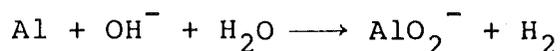
6.3. Prozeß mit Base als Lösemittel

Einige Metalle lösen sich in starker Lauge unter Wasserentwicklung wie z.B.

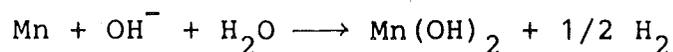
Zink zu Zinkat:



Aluminium zu Aluminat:



Mangan zu Manganhydroxyd:



Mangan steht in der Spannungsreihe zwischen Aluminium und Zink.

Durch Laugen lassen sich nur unedlere Metalle auflösen und damit kämen Oxide in den Kreisprozeß, die sich nur bei sehr hohen Temperaturen zersetzen. Daher muß dieser Weg als unpraktikabel ausgeschlossen werden.

6.4. Mehrstufenprozesse - Hydridreaktionen

Zur Hydridreaktionen bieten sich die Elemente der VII-Gruppe des Periodischen Systems insbesondere das Fluor an.

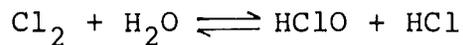
Fluor zersetzt das Wasser nach



Der erzeugte Sauerstoff rekombiniert nicht nur, sondern reagiert auch mit H_2O zu H_2O_2 und mit F_2 zu F_2O . Fluor-

monoxid (F_2O) ist ein farbloses Gas und hat ein ähnlichen Geruch wie Ozon. Da eine weitere Zerlegung des HF bzw. Fluoride nur durch Elektrolyse von geschmolzenen Salzen praktisch möglich ist, führe diese Hydridreaktion in eine Sackgasse.

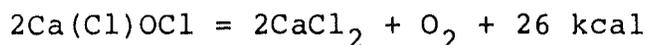
Bei der Einwirkung von Chlor auf Wasser stellt sich folgendes Gleichgewicht ein /24/:



Um reine unterchlorige Säure zu erhalten, wird in der experimentellen anorganischen Chemie das gebildete HCl z.B. durch Quecksilberoxid entfernt und dadurch erreicht, daß die Reaktion von links nach rechts verläuft. Die freie unterchlorige Säure zersetzt sich nach:

1. $HOCl \longrightarrow HCl + O$
2. $2HOCl \longrightarrow H_2O + Cl_2O$
3. $3HOCl \longrightarrow 2HCl + HClO_3$

Alle drei Reaktionen können zugleich ablaufen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten hängen sehr stark von den vorhandenen Bedingungen ab. Dadurch läßt es sich erreichen, daß die Zersetzung nur in einer Richtung verläuft /25/. Die Zersetzung nach dem ersten Beispiel erfolgt unter der Einwirkung des Sonnenlichtes, bei Anwesenheit von gewissen Katalysatoren. So wird Chlorkalk unter katalytischer Wirkung von Kobaltsalzen bei höherer Temperatur zersetzt nach:

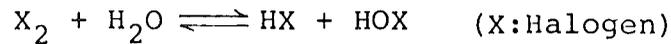


Diese Reaktion wird zur labormäßigen Darstellung von Sauerstoff ausgenützt.

Die Zersetzung des HOCl zu Cl₂O und H₂O erfolgt in Abwesenheit von wasserentziehenden Stoffe, wie z.B. CaCl₂.

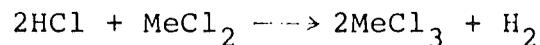
Nach dem dritten Reaktionstyp zerfällt das HOCl in der Wärme.

Bei den eversiblen Reaktion der Halogene mit Wasser:



ist das Gleichgewicht dieser Reaktionen vom Chlor über Brom zu Jod immer mehr zur linken Seite verschoben.

Dies wird der Grund sein, daß nur das Chlor als Reaktionspartner zur Hydridreaktion in Betracht gezogen bzw. vorgeschlagen wurde /12/. Durch eine Hydridreaktion wäre zuerst der Sauerstoff aus dem Kreisprozeß entfernt. Als nächste Stufen des Kreisprozesses hätten zwangsweise die Wasserstoffentwicklung und die Wiedergewinnung der Reaktionskomponente für die primäre Hydridreaktion zu folgen. Die Wasserstoffentwicklung könnte durch Auflösung eines Metalls oder, wie in /12/ vorgeschlagen, durch Aufoxidation einer Verbindung geschehen:



Die Wiedergewinnung der Reaktionskomponente für die primäre Hydrid-Reaktion sollte durch thermische Zersetzung erreicht werden. Da sich keine Verbindung anbietet, die sich nach dem Auflösen eines Metalles thermisch zersetzen läßt, erscheint die Gewinnung des Wasserstoffs auf diese Art unzweckmäßig. Aber auch die zweite Möglichkeit, d.h. durch Aufoxidation einer Verbindung, läßt sich kein sicherer Weg zur Schließung des Kreisprozesses aufweisen. Dazu wäre es notwendig, daß die Bilanz der freien Bildungsenergien

$$\Delta G_{HX} < \Delta G_{Me_{X+1}} - \Delta G_{Me_X} \quad \text{ist,}$$

wobei

ΔG_{HX} : Bildungsenergie des Produktes der Hydridreaktion

$\Delta G_{Me_{X+1}}$: Bildungsenergie der aufoxidierten Verbindung

ΔG_{Me_X} : Bildungsenergie der aufzuoxidierenden Verbindung

Wie aus den Tab.3 und 4 zu entnehmen ist, lassen sich zwar einige Metallhalogenide auffinden, die diese Bedingungen erfüllen. Dazu zählen neben den in /12/ vorgeschlagenen Chloriden der Metalle Bi und Ta auch Zr und evtl. Sm. Die Zirkonchloride müssen aus der Betrachtung ausscheiden ebenso wie die Chloride des Wismuts und Tantals wegen ihrer thermischen Stabilität. Die bereits experimentell nachgewiesene Unbrauchbarkeit des VCl_2 hätte sich auch auf Grund der Nichterfüllung der oben angegebenen Bedingung voraussagen lassen. Nachzuprüfen wäre das Samariumdichlorid, da auf Grund der thermodynamischen Daten nicht auszuschließen ist, daß sich mit HCl $SmCl_3$ bildet. Das Samariumtrichlorid soll sich nach den Angaben in /26/ thermisch zersetzen. Neben dem Samarium wären noch evtl. die anderen mehrwertigen Seltenen Erden (Ce-III, -IV; Pr-III(IV); En(II)-III; Tb-III(IV); Yb(-II), III) zu untersuchen, da man darunter Halogenide findet, die sich thermisch zersetzen lassen, Tab.5.

6.5. Kombinierte Verfahren

Da sich zur Zeit weder durch die vorgeschlagenen Verfahren noch durch die theoretischen Überlegungen ein sicherer und praktischer Weg zur Wasserstoffdarstellung über einen rein chemischen Prozeß mittels Reaktorwärme nachweisen läßt, sollten auch die sog. kombinierten Verfahren in Betracht gezogen werden. Unter einem kombinierten Verfahren soll die Kopplung zwischen verschie-

denartigen, z.B. physikalischen, elektrochemischen und chemischen Prozessen zu einem Kreisprozeß verstanden sein.

Ein rein elektrochemischer Prozeß ist die Elektrolyse des Wassers. Durch die Erwärmung des Elektrolytes kommt man mit wenigen elektrischer Energie zur Zersetzung des Wassers aus, wie das mit den High-Temperature-Vapor-Cell-Verfahren gezeigt wird /7/. Bei einem kombinierten Verfahren könnte man sich die Kopplung der in 6.1. erwähnten Oxid- bzw. Hydridreaktion mit der Elektrolyse der aus diesen Reaktionen hervorgegangenen Produkte vorstellen. Durch die Kopplung eines chemischen mit dem elektrochemischen Prozeß ließen sich eventuell folgende Vorteile gegenüber der einfachen Wasserelektrolyse erreichen /31, 32/:

- geringerer, elektrischer Energiebedarf;
- Durchführung der Elektrolyse bei höherer Temperatur, wobei die Bildungsenthalpieabnahme mit der Temperatur ausgenützt wird;
- strenge Trennung der Wasserstoff- und Sauerstoffdarstellungs-Stufe.

Gegenüber einem reinen chemischen Prozeß könnte sich ein kombiniertes Verfahren durch seine bessere Durchführbarkeit auszeichnen. Das heißt, man wird nachprüfen müssen, ob sich durch Einschleiben eines andersartigen Prozeßschrittes nicht erst ein praktikabler, geschlossener Kreisprozeß erreichen läßt. In einem anderen Bericht soll auf diese Frage besonders eingegangen werden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die bis jetzt vorgeschlagenen bzw. bekanntgewordenen Verfahren zur Wasserstoffgewinnung mittels Reaktorwärme diskutiert. Die kritische Durchsicht zeigt, daß sich bis jetzt kein brauchbarer Weg aufzeigen läßt, darum wurde durch eine erweiterte Verfahrenssystematik versucht neue Möglichkeiten aufzuzeigen. Aus dieser Verfahrenssystematik lassen sich neue Arbeitshypothesen aufstellen, so unter anderem eine Kombination der Elektrolyse geschmolzener Salze mit einem chemischen Kreisprozeß.

Bei der Beurteilung eines Programms zur Wasserstoffdarstellung mittels Reaktorwärme wird stets eine kritische Gegenüberstellung zwischen Elektrizität und Wasserstoff als Energieträger vorzunehmen sein. Dabei wird zu beachten sein:

- die Erzeugungskosten,
- die Verwendbarkeit,
- der Transport und deren Kosten,
- die Sicherheitsfragen,
- die Lagerung.

Bestimmte technische Entwicklungen könnten bei dem Vorgehen zur Nutzung der Reaktorwärme entscheidend werden. Zur Zeit ist die Elektrizität der günstigere Träger der aus dem Reaktor gewonnenen Energie.

8. Literatur

1. H.Römpf, Chemie Lexikon, 5.Aufl. Franckh'sche Verlagseshandlung - Stuttgart
2. C.Marchetti, Eurospectra 10(Dez.1971) 117
Wasserstoff-Universal Energieträger der Zukunft
3. K.Kugeler, KFA, Jül-557-RG(1968)
Über die Erzeugung von Wasserstoff aus Erdgas mit Hilfe von Kernreaktorwärme
4. G.DeBeni und C.Marchetti, Eurospectra 9(1970) 46
Wasserstoff-Energieträger der Zukunft
5. G.De Beni und C.Marchetti, C.C.R.Euratom Mark-1,
A Chemical Process to Decompose Water Using Nuclear Heat
Paper presented to the American Society Meeting-
Boston- April 9-14. 1972
6. J.E.Funk und R.M.Reinstrom,
Ind.& Eng.Process Design and Development Vol.5,
Nr.3 (1966) 336
Energy Requirements in the Production of Hydrogen
from Water
7. D.P.Gregory, D.Y.C.Ng und G.M.Long (Inst.of Gas
Technology;Chicago, Ill.)
Electrolytic Hydrogen as a Fuel
J.O'M.Bockris, Ed.New York:Plenum Press, 1971
8. S.J.Gasion, A.J.Forney, J.H.Field, D.Bienstock
und H.E.Benson
BM-RJ-5911 (Bureau of Mines) 1961)
9. S.Dörner, KFK, Ext.Bericht 4/71-35 (1971)
Ein Beitrag zur Wasserstoffgewinnung mittels
Reaktorwärme.
10. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie,
3.Aufl. 18.Band,
Urban&Schwarzenberg, München Berlin-Wien, 1967

11. Synthetic Ammonia & Nitrates Limited of Billingham
Stockton-on Tees,
Brit.Pat. 232,431 (Anmeldg.29.5.1924) Improved
Process for the Production of Hydrogen
12. J.E.Funk und T.J.Hirt,
Final Report Energy Depot Electrolysis Systems
Study. Allison Division, General Motors, EDR 3714,
Vol.II (1964) ref. in 5
13. R.M.Reinston u.a., EDR 4200 (1965)
Ammonia Production Feasibility Study, Final
Technical Report.
14. Der Spiegel, Nr.39 (18.9.1972) S.172
Heiße Flamme (Verantl. Redakteur:Rolf S.Müller)
15. EUR/E-JS/551/71e - Euratom, Ispra (1971)
Hydrogen Production from Water Using Nuclear Heat.
16. S.Dorner, pers. Mitteilung, 23.5.1972, INR-Notiz 452/72
17. G.De Beni, pers. Mitteilung, 27.7.1972
18. R.C.Weast (Herausgeber)
Handbook of Chemistry and Physics
The Chemical Rubber Publishing Co., 51.Aufl.
Cleveland, Ohio, 1970-71, Seite B62-166
19. Fadil Al-Khafagi, Darstellung von flüchtigen Metall-
halogeniden durch Umsetzung von Metallen mit Halo-
genidschmelzen,
Dissertation, T.H.Darmstadt, 1971 (D17)
20. M.Knoche, Thermodynamic Aspects of Coupled Chemical
Reactions,
Proceedings Round Table on Direct Hydrogen Production,
Ispra 12.12.69 EUR/C-Js/1062/1/69e, Seite 24-25
21. G.DeBeni, Luxemburger Pat.Nr. 60.372 Procède pour
la preparation d'hydrogène (Anm.19.2.1969)
22. C.Marchetti, pers.Mittelung, 11.2.1972
23. H.W.Nürnberg, G.Wolff; Jülich Deutsche Auslege-
schrift 1589999
(Anm. 17.2.1967-Offenl. 14.5.1970) Verfahren und
Anlage zum Erzeugen von Wasserstoff durch Ausnutzen
der von einem Atomkernreaktor erzeugten Wärme.

24. E.H.Riesenfeld, Lehrbuch der anorganischen Chemie, F.Deuticke Verl., Wien 1939, S. 141
25. B.V.Njekrasov, Opšta Kemija, Verl.Naučna Knjiga, Beograd 1965, S.183
26. E.E.Wicks and F.E.Block, Bull. 605 -Bureau of Mines, Thermodynamic Properties of 65 Elements- Their Oxides Halides, Carbides and Nitrides.
27. A.Glassner, ANL-5750
The Thermochemical Properties of the Oxides, Fluorides and Chlorides to 2500^oK
28. Ch.D.Hodgman u.a., Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Publishing Co., 1963, (S.730)
29. G.DeBeni u.a., EUR/C-IS/379/72e
Hydrogen Production from Water Using Nuclear Heat, Progress Report No. 2
(Annual.Report ending December 1 71)
30. D.D.Williams, J.A.Grand and R.R.Miller, Journ.Amer. Chem.Soc. 78 (1956)150
The Reactions of Molton Sodium Hydroxide with Various Metals
31. H.W.Dettner und J.Elze, Handbuch der Galvanotechnik, Band I, Teil 1; Carl Hauser Verlag - München 1963
32. K.Schmitt, Elektrochemie, Fachbuchverlag, Leipzig, 1952.
33. D.P.Gregory, Scientific American, Vol. 228,Nr.1 (Jan. 1973) 13-21
The Hydrogen Economy
34. C.Marchetti, Chemical Economy & Engineering Review, Vol.5 No. 1(No.57) (Jan.1973), Hydrogen and Energy
35. H.Budzikiewicz, H.Eckau und H.H.Inhoffen; Zeitschrift für Naturforschung, 25 (1970) 525
Untersuchungen der chemischen Vorgänge beim Metznerschen Photosynthese-Modell.

Tab. 1: Übersicht über die bisher vorgeschlagenen Zwei- und Mehrstufenkreisprozesse

Kreisprozeß	Bemerkungen zu den Reaktionen	Fragliche Reaktionen	Gesamturteil	Autoren-, Literaturhinweis
Zweistufenprozeß:				
1. $\text{Hg} + \text{H}_2\text{O} = \text{HgO} + \text{H}_2$ 2. $\text{HgO} \rightarrow \text{Hg} + \text{O}$	1. sollte bei 360°C ablaufen	1. verläuft nicht	undurchführbar	Brit.Pat. 232,431/11/
Dreistufenprozeß:				
1. $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ 2. $2\text{HCl} + \text{MeCl}_2 \rightarrow 2\text{MeCl}_3 + \text{H}_2$ 3. $2\text{MeCl}_3 \rightarrow 2\text{MeCl}_2 + \text{Cl}_2$	2. Me: Ta, Bi, Hg, V	1. Reaktionsgeschwindigkeit zu langsam 2. kein geeignetes Metall vorhanden	sehr fraglich	J.E.Funk und T.J. Hirt /12/
1. $2\text{Cs} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CsOH} + \text{H}_2$ 2. $2\text{CsOH} + 3/2 \text{O}_2 = 2\text{CsO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 3. $2\text{CsO}_2 \rightarrow \text{Cs}_2\text{O} + 3/2 \text{O}_2$ $\text{Cs}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cs} + 1/2 \text{O}_2$	1. bei 100°C 2. bei 500°C 3. bei 700°C bei 1200°C	2. Gleichg. zur linken Seite verschoben 3. Trennung Cs und O_2 ungelöst	unbrauchbar	A.R.Miller und H.Jaffe /14/

Kreisprozesse	Bemerkungen zu den Reaktionen	Fragliche Reaktionen	Gesamturteil	Autoren-, Literaturhinweis
1. $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ 2. $CO + 2Fe_3O_4 \rightarrow C + 3Fe_2O_3$ 3. $3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_4 + 1/2 O_2$	1. bei $700^\circ C$ 2. bei $250^\circ C$ 3. bei $1400^\circ C$ - sehr hohe Temp.	2. heterogene Reaktion - langsame Geschwindigkeit 3. Zersetzungsgeschwindigkeit	sehr fraglich	G. DeBenedictis und C. Marchetti /4/ Mark IV
1. $Cu + H_2O + J_2 = CuO + HJ$ 2. $CuO \rightarrow Cu + O$ 3. $HJ \rightarrow H + J$	1. Keine genauen Angaben 2. Zersetzungstemp. $1026^\circ C$	1. heterogene Reaktion - wahrscheinlich langsam	fraglich	R. Schulten /20/
1. $SO_2 + H_2O + J_2 = SO_3 + HJ$ 2. $SO_3 \rightarrow SO_2 + 1/2 O_2$ 3. $HJ \rightarrow H + J$	2. Zersetzungstemp. ohne Katalysatoren $1500^\circ C$	1. Trennungsmöglichkeit der Produkte	fraglich vorteilhaft, daß gasförmige Komponenten	R. Schulten /20/

Kreisprozeß	Bemerkungen zu den Reaktionen	Fragliche Reaktionen	Gesamturteil	Autoren-, Literaturhinweis
1. $2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{MeO} \rightarrow 2\text{MeCO}_3 + 2\text{H}_2$ 2. $2\text{MeCO}_3 \rightarrow 2\text{MeO} + 2\text{CO}_2$ 3. $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$	kein Kreisprozeß, da aus 2. 2CO_2 ab und in 3. nur 1CO_2 eingeht. Aufgabe der Erfindung: Reduktion von Wasserdampf zu Wasserstoff frei von Kohlendioxid			H.W.Nürnberg
Mark I-1 1. $\text{CaBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + 2\text{HBr}$ 2. $2\text{HBr} + \text{Hg} \rightarrow \text{HgBr}_2 + \text{H}_2$ 3. $\text{HgBr}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaBr}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HgO}$ 4. $\text{HgO} \rightarrow \text{Hg} + 1/2 \text{O}_2$	1. bei 730°C 2. bei 250°C 3. bei 100°C 4. bei 600°C	1. heterogene Reaktion 2. langsame Lösegeschwindigkeit 3. kein vollständiger Verlauf	fraglich, unwirtschaftlich	G.DeBeni /21/ Mark I-1
Wie oben nur Cu anstatt Hg	Max.Temp. 900°C		sehr fraglich	Mark I-1C /17/
Wie Mark I-1 nur Sr anstatt Ca	Max.Temp. 800°C		sehr fraglich	Mark I-1S /17/

Kreisprozeß	Bemerkungen zu den Reaktionen	Fragliche Reaktionen	Gesamturteil	Autoren-, Literaturhinweis
<p>Wie Mark I-1 nur</p> <p>2. $2\text{HBr} + \text{Hg}_2\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HgBr}_2 + \text{H}_2$</p> <p>Fünf Reaktionen insgesamt - keine genauen Angaben</p>	<p>2. bei 125 Max.Temp. 750°C</p>		<p>sehr fraglich</p>	<p>/17/ Mark I-1B</p>
<p>1. $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 8\text{NaOH} \rightarrow 2(\text{MnO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}) + 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$</p> <p>2. $2(\text{MnO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}) + x\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{NaOH}_{x\text{H}_2\text{O}} + 2\text{Mn}(\text{OH})_4$</p> <p>3. $8\text{NaOH}_{x\text{H}_2\text{O}} \rightarrow x\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$</p> <p>4. $2\text{Mn}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$</p>	<p>Max.Temp. 850°C</p>	<p>Die Versuche zeigten für Reaktion 1. keine Wechselwirkung /29/</p>	<p>unbrauchbar</p>	<p>/17, 30/ Mark I-2 /34/ Mark-2</p>
<p>1. $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 4\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2(\text{MnO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}) + 3\text{CO}_2 + \text{CO}$</p> <p>2. $2(\text{MnO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}) + x\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mn}(\text{OH}) + 8\text{NaOH}_{x\text{H}_2\text{O}}$</p> <p>3. $\text{CO} + 3\text{CO}_2 + 8\text{NaOH} \rightarrow 4\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$</p> <p>4. $2\text{Mn}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$</p>	<p>Max.Temp. 800°C</p>	<p>Bei Reaktion 1. keine Wechselwirkung /29/</p>	<p>unbrauchbar</p>	<p>/17/ Mark I-2C /34/ Mark-2</p>
<p>Vierstufenprozeß mit V, Cl, O</p> <p>1. $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + 1/2 \text{O}_2$</p> <p>2. $2\text{HCl} + 2\text{VCl}_2 = 2\text{VCl}_3$</p> <p>3. $4\text{VCl}_3 \rightarrow 2\text{VCl}_4 + 2\text{VCl}_2$</p> <p>4. $\text{VCl}_4 \rightarrow 2\text{VCl}_3 + \text{Cl}_2$</p>	<p>Max.Temp. 850°C</p>	<p>Die Reaktion 2. erwies sich undurchführbar /29/</p>	<p>unbrauchbar</p>	<p>/34/ Mark-3 /17, 22/ Mark I-30</p>

Kreisprozeß	Bemerkungen zu den Reaktionen	Fragliche Reaktionen	Gesamturteil	Autoren-, Literaturhinweis
Vierstufenprozeß mit Fe, Cl, S	Max.Temp. 850°C		sehr fraglich	/17/ Mark I-4
Vierstufenprozeß mit Cl, Cr, Fe	Max.Temp. 900°C			/17/ Mark I-6
Fünfstufenprozeß mit Cl, Cr, Fe, Cu	Max.Temp. 900°C			/17/ Mark I-6C
1. $3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}_2 = 6\text{HCl} + 3/2 \text{O}_2$ 2. $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 18\text{HCl} = 6\text{FeCl}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ 3. $6\text{FeCl}_3 = 6\text{FeCl}_2 + 3\text{Cl}_2$ 4. $6\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 12\text{HCl} + 2\text{H}_2$ 5. $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/2 \text{O}_2 = 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	Max.Temp. 800°C			/17/ Mark 1-7 /34/ Mark-7
1. $2\text{TlBr} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{TlOH} + 2\text{HBr}$ 2. $2\text{HBr} + \text{Hg} \rightarrow \text{HgBr}_2 + \text{H}_2$ 3. $\text{HgBr}_2 + 2\text{TlOH} \rightarrow 2\text{TlBr} + \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$ 4. $\text{HgO} \rightarrow \text{Hg} + 1/2 \text{O}_2$	vgl. mit Mark-I $\Delta G^\circ \text{TlBr}_{\text{aq}} = 32,3$ $\Delta G^\circ \text{CaBr}_2 = -181,33$ $\Delta G^\circ \text{TlOH}(\text{c}) = -45,5$ $\Delta G^\circ \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{c}) = 214,33$ Das Thallium als Amphibium unter den chemischen Elementen TlOH, leicht löslich, starke Base.	3. TlBr, HgO schwer löslich. Zersetzung des HgO in Anwesenheit von TlBr-Aufoxidation von Tl ⁺ zu Tl ⁺⁺⁺	ungeklärt, sehr fraglich	/9/

Kreisprozeß	Bemerkungen zu den Reaktionen	Fragliche Reaktion	Gesamturteil	Autoren-, Literaturhinweis
1. $C+H_2O \rightarrow CO+H_2$ 2. $CO+Me \rightarrow MeO+C$ 3. $MeO \rightarrow Me+ 1/2 O$		2.kein Metall bekannt das CO reduziert und 3.erfüllt		/9/ Tab.1 Abb.1
1. $C+H_2O \rightarrow CO+H_2$ 2. $CO+MeO \rightarrow C+MeO_2$ 3. $MeO_2 \rightarrow MeO+ 1/2 O_2$	vgl. Mark IV anstatt: 2. $CO+2Fe_3O_4 \rightarrow C+3Fe_3O_3$ 3. $3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_4+ 1/2 O_2$ günstiger z.B. 2. $CO+2Mn_3O_4 \xrightarrow{600^\circ C} C+3Mn_2O_3$ 3. $3Mn_2O_3 \xrightarrow{1080^\circ C} 2Mn_3O_4+1/2 O_2$ 2. $CO+3CoO \rightarrow C+Co_3O_4$ 3. $Co_3O_4 \xrightarrow{900^\circ C} 3CoO+1/2 O_2$	vgl.Mark IV 2.heterogene Reaktion 3.Zersetzungsgeschwindigkeit		/9/ S. 10

Kreisprozeß	Bemerkungen zu den Reaktionen	Fragliche Reaktion	Gesamturteil	Autoren-, Literaturhinweis
<p>1. $6\text{Ag} + 6\text{HBr} \rightarrow 6\text{AgBr} + 3\text{H}_2$</p> <p>2. $6\text{AgBr} + 6\text{NaOH} \rightarrow 6\text{NaBr} + 6\text{Ag} + 3\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$</p> <p>3. $6\text{NaBr} + \text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{NaOH} + 2\text{SbBr}_3$</p> <p>4. $2\text{SbBr}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{HBr}$</p>	<p>bei 250°C (H_2-Gewg.)</p> <p>bei 400°C <u>Schmelze</u> (Umwandlungsreakt.)</p> <p>bei 500°C (Umsetzungsreaktion)</p> <p>bei 100°C <u>Hydrolyse-Reaktion</u></p>	<p>1. Schnelleres Lösen mit HJ, $\text{Hg} + 4\text{HJ} \rightarrow \text{H}_2/\text{HgJ}_4/ + \text{H}_2$</p> <p>2. Geht mit NaOH, KOH-schlecht mit LiOH</p> <p>3. Si, Ge, As, Sb, Bi-oxid als Austauschkomponente. Gute Ergebnisse mit Erdalkali.</p> <p>4. Hydrolyse nimmt von Chlorid über Bromid zu Jodid ab.</p>	<p>noch unklärt</p> <p>Auf Ausnützung der Löslichkeit</p> <p>soll hingewiesen sein /9, S. 23/</p>	<p>/9/</p>

Tab. 2 Zersetzungstemperatur einiger Metalloxide

	Oxid	Schmpkt. °C	Zersetzungstem- peratur °C
1.	AgO ₂		197
2.	HgO		472
3.	Pt ₃ O ₄	450	447
4.	PtO		557
5.	PdO		607
6.	Rh ₂ O ₃		797
7.	Ir ₂ O ₃		927
8.	Tl ₂ O ₃	717	927
9.	RhO		927
10.	RuO ₂		977
11.	PoO ₂		1047
12.	Cs ₂ O	490	1357
13.	TeO ₂	450	1427
14.	RuO ₄	25	1447
15.	Rb ₂ O	637	1497
16.	CdO	1500	1527
17.	CuO	1336	1607
19.	Bi ₂ O ₃	817	1727
20.	RhO ₂		1797
21.	BiO		1797
22.	ZnO	1975	2062

Tab.3: Freie Bildungsenergie einiger, mehrwertiger Metallhalogeniden /26, 27/.

ΔG_T	CrF_2	CrF_3	CrF_4	$\Delta G_{M_{X+1}} - \Delta G_{M_X}$
298	-172,0	-250,0	-267,1	-78; -17,1
1000	-148,0	-215,0	-241,0	-67; -26,0
	Smpkt: 1375 ^o K Sdpkt: 2400 ^o K	1373 ^o K 1700 ^o K	550 ^o K 570 ^o K	
ΔG_T	CrCl_2	CrCl_3	CrCl_4	
298	-85,25	(-115,9)	-95,0	-30.65; +20,9
1000	-65,60	(-78,3)	500 ^o K: 85,0	-12,7; (-6,7)
	Smpkt: 1088 ^o K Sdpkt: 1573 ^o K	Subl.: 1220 ^o K	245 ^o K 430 ^o K	
ΔG_T	CrBr_2	CrBr_3		
298	-70,0	-86,0		-16
500	-63,0	-77,0		-14,0
	Smpkt: 1115 ^o K Sdpkt: 1400 ^o K	Subl.: 1200 ^o K		
ΔG_T	CoF_2	CoF_3		
298	-147,9	(-174,00)		-26,1
1000	-141	(-140,00)		+1,0
	Smpkt: 1475 ^o K Sdpkt: 2000 ^o K	1300 ^o K 1600 ^o K		
ΔG_T	CuF	CuF_2		
298	-55,2	-117,60		-62,4
1000	-46,0	-95,00		-49,0
	Smpkt: 1020 ^o K Sdpkt: 1660 ^o K	1200 ^o K 1800 ^o K		

ΔG_T	CuCl	CuCl ₂		$\Delta G_{M_{X+1}} - \Delta G_{M_X}$
-298 1000	-28,50	-43,2		-14,7
	-25,80	-36,5		-10,7
	Smpkt: 703 ^o K Sdpkt: 1963 ^o K	Zers. 810 ^o K		
ΔG_T	CuBr	CuBr ₂		
298 500	-24,4	-30,4		-6,0
	-21,5	-24,3		-2,8
	Smpkt: 761 ^o K Sdpkt: 1591 ^o K	Zers. 600 ^o K		
ΔG_T	EuF ₂	EuF ₃		
298 1000	-270,0	-347,8		-77,8
	-243,0	-306,0		-63,0
	Smpkt: 1571 ^o K Sdpkt: 2700 ^o K	1560 ^o K 2550 ^o K		
ΔG_T	EuCl ₂	EuCl ₃		
298 1000	-181,0	-192,0		-11
	-158,0	-158,0		
	Smpkt: 1000 ^o K Sdpkt: 2300 ^o K	896 ^o K Zers.		
ΔG_T	EuBr ₂	EuBr ₃		
298 1000	-158,0	-159,0		-1,0
	-133,0	-125,0		+8,0
	Smpkt: 950 ^o K Sdpkt: 2150 ^o K	975 ^o K Zers.		
ΔG_T	EuJ ₂	EuJ ₃		
298 1000	-127,0	-110,0		-17,0
	-110,0	-77,0		-33,0
	Smpkt: 800 ^o K Sdpkt: 1850 ^o K	1150 ^o K Zers.		

ΔG_T	FeF_2	FeF_3		$\Delta G_{M_{X+1}} - \Delta G_{M_X}$
298	-157,00	-219,00		-61,7
1000	-133,0	-183,00		-50,0
	Smpkt: 1375 ^o K Sdpkt: 2100 ^o K	1300 ^o K 1600 ^o K		
ΔG_T	FeCl_2	FeCl_3		
298	-72,6	-79,5		-6,9
500	-66,5	-68,8		-2,3
	Smpkt: 950 ^o K Sdpkt: 1299 ^o K	577 ^o K 592 ^o K		
ΔG_T	FeBr_2	FeBr_3		
298	-57,7	-60,4		-2,7
500	-52,0	-37,0		+15,0
	Smpkt: 957 ^o K Sdpkt: 1200 ^o K	500 ^o K 900 ^o K		
ΔG_T	PbF_2	PbF_4		
298	-148,06	-202,0		-53,94
500	-141,70	-189,3		-47,6
	Smpkt: 1097 ^o K Sdpkt: 1566 ^o K	Subl. 773 ^o K		
ΔG_T	MnF_2	MnF_3		
298	-180	-222,2		-42,2
1000	-157	-191,0		-34,0
	Smpkt: 1129 ^o K Sdpkt: 2300 ^o K	1350 ^o K 1600 ^o K		
ΔG_T	MnCl_2	MnCl_3		
298	-105,1	-95,4		+ 9,7
500	-98,85	-85,5		+13,35
	Smpkt: 923 ^o K Sdpkt: 1463 ^o K	900 ^o K		

$\Delta G_{T^{\circ}}$	HgF	HgF ₂		$\Delta G_{M_{X+1}} - \Delta G_{M_X}$
298	-40,00	-83,00		-43,0
500	-35,00	-75,00		-40,0
	Smpkt: 843 ^o K zers. Hg+HgF ₂	918 ^o K Sdpkt: 920 ^o K		
$\Delta G_{T^{\circ}}$	HgCl	HgCl ₂		
298	-25,25	-42,37		-17,12
500	-21,00	-35,20		-14,00
	Smpkt: 816 ^o K zers. Hg+HgO ₂	550 ^o K 557 ^o K		
$\Delta G_{T^{\circ}}$	HgBr	HgBr ₂		
298	-21,2	-35,9		-14,7
500	-16,6	-34,0		-17,4
	Smpkt. 680 ^o K zers. Hg+HgBr ₂	514 ^o K 592 ^o K		
$\Delta G_{T^{\circ}}$	HgJ	HgJ ₂		
298	-11,90	-23,60		-11,7
500	-17,10	20,50		- 3,4
	Smpkt: 563 ^o K zers. Hg+HgJ ₂	523 ^o K 627 ^o K		

$\Delta G_{T^{\circ}}$	MoCl ₂	MoCl ₃	MoCl ₄	MoCl ₅	MoCl ₆	
298 ^o K	-35,0	-50,0	-60	-68,5	-62,0	-15; -10; -8,5; +6,5
1000 ^o K	-29,0	-20,0	-36	-31,0	-13,0	+9; -16; +5; +18
	Smpkt: 1000 ^o K Sdpkt: 1700 ^o K	Subl. 1300 ^o K	Subl. 595 ^o K	467 ^o K 540 ^o K	Subl. 630 ^o K	
$\Delta G_{T^{\circ}}$	MoBr ₂	MoBr ₃	MoBr ₄	MoBr ₅		
298	-26,0	-35,0	-39,5	-43,0		-9; -4,5; -3,5
1000	-8,0	-3,0	-17,0	-12,0		+5; -14; +5
	Smpkt: 1000 ^o K Sdpkt: 1500 ^o K	subl. 1250 ^o K	subl. 620 ^o K	500 ^o K 600 ^o K		

ΔG_T	MoJ ₂	MoJ ₃	MoJ ₄	MoJ ₅		$\Delta G_{M_{X+1}} - \Delta G_{M_X}$
298	-12,5	-15,0	-18,0	-19,5		-2,5; -3; -1,5
1000	+3,00	+12,0	+4	+10,0		+9; -8; +6
Smpkt:	1000°K	subl. 1250°K	subl. 620°K	500°K		
Sdpkt:	1200°K			(600°K)		
ΔG_T	ReF ₃	ReF ₄	ReF ₅			
298	-153,3	-209,3	-204,0		-56; +5,3	
1000	-116,0	-169,0	-192,0		-53; -23	
Smpkt. °K	1380	398°	398			
Sdpkt. °K	1530	1070	660			
ΔG_T	ReCl ₃	ReCl ₄	ReCl ₅			
298	-39,8	-41,0	-47,4		-1,2; -6,4	
1000	-6,0	-28,0	-33,0		-22; -5	
Smpkt. °K	1000	450	530			
Sdpkt. °K	1100	650	600			
ΔG_T	SmF ₂	SmF ₃				
298	-259,5	-361,5			-102,0	
1000	-232,0	-319,0			-87,0	
Smpkt. °K	1603	1579				
Sdpkt. °K	2700	2600				
ΔG_T	SmCl ₂	SmCl ₃				
298	-184,0	-206,5			-22,0	
1000	-160,0	-172,0			-12,0	
Smpkt. °K	835	955				
Sdpkt. °K	2300	zers.				
ΔG_T	SmBr ₂	SmBr ₃				
298	-152,0	-173,5			-21,5	
1000	-127,0	138,0			-11,0	
Smpkt. °K	781	937				
Sdpkt. °K	2150	1675				

ΔG_T	SmJ_2	SmJ_3			$\Delta G_{M_{X+1}} - \Delta G_{M_X}$
298	-121,0	-125,0			- 4,0
1000	- 99,0	- 86,0			+13,0
Smpkt. °K	773	1123			
Sdpkt. °K	1850	zers.			
ΔG_T	ThCl_3	ThCl_4			
298	-179,0	-262,6			-83,6
1000	-161,0	-211,0			-50,0
Smpkt. °K	1100	1038			
Sdpkt. °K	1890	1195			
ΔG_T	SnBr_2	SnBr_4			
298	-58,5	-87,0			-28,5
500	-52,0	-79,0			-27,0
Smpkt. °K	505	303			
Sdpkt. °K	912	480			
ΔG_T	WCl_2	WCl_4	WCl_5	WCl_6	
298	-27,0	-50,0	-60,0	-74,0	-32, -10; -14;
1000	- 9,0	-21,0	-30,0	-24,0	-12; -9; +6
Smpkt. °K		600	517	548	
Sdpkt. °K		605	549	610	
ΔG_T	WBr_2	WBr_4	WBr_5	WBr_6	
298	-16,0	-28,0	-35,0	-36,0	-12; -7; +1
1000	+ 1,0	- 5,0	+1,0	+11,0	-4; +6; +10
Smpkt. °K	1000	subl.	549		
Sdpkt. °K	1500	600°K	606		
ΔG_T	WJ_2	WJ_4			
298	- 1,5	- 0,5			1
1000	+13,0	+26,0			+13
Smpkt. °K	1000	subl.			
Sdpkt. °K	1260	690			

ΔG_T	UF ₃	UF ₄	UF ₅	UF ₆	$\Delta G_{M_{X+1}} - \Delta G_{M_X}$
298	-339,5	-421,2	-461,2	-486,3	-81,7; -40,0; -25,1
1000	-299,0	-375,0	($\bar{T}: 500^{\circ}\text{K}$) -443	-440,2	-76; (-68); (+5)
Smpkt. ^o K	1700	1309	600	subl.	
Sdpkt. ^o K	2550	1690	1000	337	
ΔG_T	UCl ₃	UCl ₄	UCl ₅	UCl ₆	
298	-196,9	-234,3	-237,4	-241,5	-37,4; -3,1; -4,1
500	-186,2	-223,1	-221,6	-221,4	-36,9; +1,5; +0,2
Smpkt. ^o K	1108	863	600	452	
Sdpkt. ^o K	2000	1060	800	550	
ΔG	UBr ₃		UBr ₄		
298	-164,9		-188,6		-23,7
1000	-133,0		-146,5		-13,5
Smpkt. ^o K	1025		792		
Sdpkt. ^o K	1840		1039		
ΔG_T	VF ₂	VF ₃	VF ₄	VF ₅	
298	-169,0	-269,5	-305,0	-312,0	-100,5; -5,5; -7
500	-162,0	-259,5	-291,0	-298,0	-97,5; -31,5; -7
Smpkt. ^o K	1400	1400	subl.	375	
Sdpkt. ^o K	2500	1700	600 ^o	384	
ΔG_T	VCl ₂		VCl ₃	VCl ₄	
298	-105,9		-123,4	-125,0	-17,5; -1,6
500	-98,6		-111,2	-115,0	-12,6; -3,8
Smpkt. ^o K	1300		Disproportion	247	
Sdpkt. ^o K	1650		1000 ^o K	437	
ΔG_T	VBr ₂		VBr ₃		
298	-93,0		-103,5		-10
1000	-70,0		-70,0		-
Smpkt. ^o K	1100		zers. zu		
Sdpkt. ^o K	1500		VBr ₂		

ΔG_T	VJ ₂	VJ ₅		$\Delta G_{M_{X+1}} - \Delta G_{M_X}$
298	-62,0	-42,0		-20,0
500	-59,0	-25,5		-33,5
Smpkt. °K	1050			
Sdpkt. °K	1200			
ΔG_T	YbF ₂	YbF ₃		
298	-250,0	-333,0		-83,0
1000	-223,0	-293,0		-70
Smpkt. °K	1325	1430		
Sdpkt. °K	2650	2500		
ΔG_T	YbCl ₂	YbCl ₃		
298	-161,0	-173,0		-12,0
1000	-128,0	-136,0		- 8
Smpkt. °K	975	1138		
Sdpkt. °K	2200	zers. oberh. 1500°K		
ΔG_T	YbBr ₂	YbBr ₃		
298	-127,0	-142,0		-15
1000	-104,0	-106,0		- 2
Smpkt. °K	945	1227		
Sdpkt. °K	2100	zers. oberh. 1500°K		
ΔG_T	YbJ ₂	YbJ ₃		
298	-102	-93,5		+ 8,5
1000	-85	-60,0		+25,0
Smpkt. °K	1045	1300		
Sdpkt. °K	1600	zers. oberh. 1500°K		

ΔG_T	ZrF ₂	ZrF ₃	ZrF ₄	$\Delta G_{M_{X+1}} - \Delta G_{M_X}$
298	-219,0	-333,0	-423,0	-114; -90
1000	-196,0	-293,0	-375,0	-97; -82
Smpkt. °K	1800	1600	subl.	
Sdpkt. °K	2500	2400	1200	
ΔG_T	ZrCl ₂	ZrCl ₃	ZrCl ₄	
298	-134,0	-193,0	-208,75	-59; -15,75
1000	-112,0	-162,0	-177,0	-50; -15
Smpkt. °K	1000	900	subl.	
Sdpkt. °K	1750	dispr. 1000°K	604	
ΔG_T	ZrBr ₂	ZrBr ₃	ZrBr ₄	
298	-116,0	-168,0	-183,0	-52; -15
1000	-94,0	-132,0	-171,0	-38; -39
Smpkt. °K	900	dispr. oberh.	subl.	
Sdpkt. °K	1500	1100	595°K	
ΔG_T	ZrJ ₂	ZrJ ₃	ZrJ ₄	
298	-89,5	-126,0	-129,0	-36,5; -3
500	-71,0	-95,0	-124,0	-24; -29
Smpkt. °K	700	dispr. oberh.	subl.	
Sdpkt. °K	1300	1200	704	
ΔG_T	TlCl	TlCl ₃		
298	-44	-69		-25
500	-41	-60		-19
Smpkt. °K	703	302		
Sdpkt. °K	993	zers.		
ΔG_T	TaCl ₂	TaCl ₃	TaCl ₄	TaCl ₅
298	-74	-99	-120	-95
1000	-54	-64	-60	-65
Smpkt. °K	1210	1300	570	494
Sdpkt. °K	1650	1620	1050	507
ΔG_T	BiCl	BiCl ₂	BiCl ₃	BiCl ₄
298	-15	-40	-75	-98
1000	-4	-28	-54	-64
Smpkt. °K	593	436	505	449
Sdpkt. °K	1050	850	714	645

Tab.4. Freie Bildungsenergie der Wasserstoffhalogeniden

ΔG_T	HF	HCl	HBr	HJ
298	-64,52	-22,75	-12,8	+0,3
500	-65,00	-23,20	-13,45	-2,45
700	-65,25	-23,60	-13,75	-2,80
1000	-65,55	-24,00	-14,20	-3,35

Tab.5: Thermisch zersetzbare Halogenide der Seltenen Erden/28/

	Mol.Gew.	Sp.Gw.	Smpkt. °C	Sdpkt. °C	Löslichkeit		
					k.H ₂ O	w.H ₂ O	Sonst.
CeF ₃	197,13		1460	2300	unl.	unl.	
CeF ₄	216,13		977	zers.	unl.		
SmBr ₂	310,19	7.54	1052	1600	unl.	unl.	Alk.
SmBr ₃	390,11		664	zers.	lösli.	lösli.	
SmCl ₂	221,27		740	>2000	zers.		
SmCl ₃	256,73		678	zers.	lösli.	lösli.	
SmJ ₂	404,17		527	1580	zers.		
SmJ ₃	531,08		820	zers.	lösli.	lösli.	
EuBr ₂	311,84			677	1880	lösli.	
EuBr ₃	391,76		702	zers.	lösli.	lösli.	
EuCl ₂	222,92		727	>2000	lösli.	lösli.	
EuCl ₃	258,38		623	zers.	lösli.	lösli.	
EuJ ₂	405,82		527	1580	lösli.	lösli.	
EuJ ₃	532,73		877	zers.	s.lösli.	s.lösli.	
YbBr ₂	331,88	5,08	677	1800	lösli.	lösli.	Alk.
YbBr ₃	411,80		940	zers.	lösli.	lösli.	
YbCl ₂	243,96		727	1900	lösli.	lösli.	
YbCl ₃	279,42		854	zers.	lösli.	lösli.	
YbJ ₂	426,86		527	1300	lösli.	lösli.	
YbJ ₃	553,77		1027	zers.	lösli.	lösli.	