

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1897. Heft 4.

Untersuchung des Deacon'schen Chlordarstellungsverfahrens.

Von

G. Lunge und Ed. Marmier.¹⁾

Das von Henry Deacon erfundene Chlordarstellungsverfahren, welches allerdings erst durch die treue und nicht genug hochzuschätzende Mitarbeit Ferdinand Hurter's lebensfähig gemacht worden ist, hatte gleich anfangs (im Beginn der siebziger Jahre) die grösste Aufmerksamkeit der Fachmänner erregt und erlangte zuerst einen so zu sagen stürmischen Erfolg, dem freilich eine recht schwere Ernüchterung folgte, als die verschiedenen Schattenseiten und Schwierigkeiten des Verfahrens sich mehr und mehr offenbarten. Von 12 Fabriken, die es in England eingeführt hatten, fielen 8 damals wieder ab. Auf dem Continent blieb es lange bei schwachen Anläufen, mit einer, allerdings um so wichtigeren Ausnahme. In der Rhenania zu Stolberg wurde unablässig an der Verbesserung des Deacon-Verfahrens gearbeitet; dort fand Hasenclever den Beweis für die Annahme, welche bald darauf auch Jurisch vertrat, dass der Schwefelsäuregehalt der Sulfatofen-Gase die Ursache zur baldigen Verschlechterung der Contactsubstanz sei, und von dort ging später dasjenige Verfahren aus, durch welches auch die schwefelsäurereiche Ofensäure für den Deacon-Process nutzbar gemacht wurde.

Inzwischen waren an der Ursprungsstätte des Verfahrens Henry Deacon und nach dessen frühem Tode (1876) seine Mitarbeiter (Hurter, Carey, Gaskell u. s. w.) nicht müssig gewesen. Schritt um Schritt wurden die Mängel des Verfahrens beseitigt und wenn es nicht zu einem ideal vollkommenen

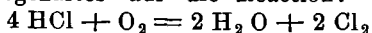
¹⁾ Der experimentelle Theil dieser Arbeit ist von Ed. Marmier allein ausgeführt und in dessen Dissertation (Zürich 1897) eingehend beschrieben worden. Dort findet sich auch das weitschichtige Zahlenmaterial in 6 Tabellen (13 Reihen) zusammengestellt. Interessenten wird diese Dissertation, so lange der Vorrath reicht, durch das technisch-chemische Laboratorium des Polytechnikums Zürich gratis zur Verfügung gestellt. Zwischen der Dissertation und der vorliegenden Abhandlung finden sich einige (unbedeutende) Abweichungen, bei denen die hier gegebene Version als die von uns für richtiger gehaltene anzusehen ist. G. L.

gemacht werden konnte, so steht es doch fest, dass das Deacon-Verfahren seit einer Reihe von Jahren als dasjenige unter den rein chemischen hingestellt werden muss, nach welchem bisher im Grossen das Chlor am billigsten hergestellt werden konnte. Auszuscheiden waren hier einerseits die Elektrolyse, welche wohl in absehbarer Zeit die fabrikmässige Chlorfabrikation beinahe monopolisiren wird, andererseits die äusserst zahlreichen chemischen Verfahren, die noch vortheilhafter als obiges arbeiten sollten, von denen aber doch keines aus dem Versuchsstadium heraustrat, während das Deacon-Verfahren seit fast 30 Jahren in einer Reihe von Fabriken in ständigem Betriebe gewesen ist und fortlaufend grosse Mengen von Waare an den Markt geliefert hat. Es bleibt allerdings merkwürdig, dass es sich nicht viel allgemeiner eingeführt hat, als dies jedenfalls bis vor Kurzem der Fall war. Hierzu mögen verschiedene Umstände beigetragen haben: der, dass nach Erlöschen der Patente für deren Inhaber die Veranlassung zu weiterer Propaganda fortfiel; die grossen Anlagekosten, deren Amortisation bei den unaufhörlich angekündigten Umwälzungen auf diesem Gebiete zweifelhaft erscheinen mochte; die schlechte Geschäftslage im Allgemeinen u. s. f. In letzter Zeit sollen von der United Alkali Company in der That eine Anzahl neuer Deacon-Hasenclever-Apparate aufgestellt worden sein, aber etwas Sicheres hat darüber nicht verlautet, da jeder Vorgang in dieser grossen Firma wie ein eleusinisches Geheimniss bewahrt wird.

Man kann es jedenfalls als ausgemacht hinstellen, dass von den den Grosshandel versorgenden rein-chemischen Verfahren kein einziges so billigen Chlorkalk liefert, wie das Deacon-Verfahren. Ganz dasselbe muss man auch von Bleichflüssigkeiten und vom chlorsauren Kali aussagen; nur wird bei dem letztgenannten Körper die Concurrenz der Elektrolyse schon seit mehreren Jahren in viel schärferer Weise fühlbar, als dies bis zu diesem Augenblicke beim Chlorkalk der Fall ist. Eine genauere Untersuchung der chemischen Vorgänge beim Deacon-Verfahren wird also auch noch heut erhebliches Interesse besitzen. Von Deacon selbst stammt eine, jetzt schon 25 Jahre

alte, eingehende Experimental-Untersuchung (Journ. Chem. Soc. 1872, 725); seither ist aber aus seinem Laboratorium keine Fortsetzung derselben veröffentlicht worden. Falls später doch solche Untersuchungen (wie es recht wahrscheinlich ist) in dieser oder jener Fabrik ausgeführt worden sind, so liegen sie in deren Laboratoriums-Büchern begraben und existiren für die chemische Technologie gar nicht. Die wenigen Versuche von Lamy (Bull. soc. chem. 1873, II, 2) kommen kaum in Betracht. Diejenigen von Hasenclever (Ber. deutsch. chem. Ges. 1876, 1070) und Jurisch (Dingl. 1876, 321, 352) beschäftigten sich nur mit der schädlichen Wirkung der Schwefelsäure.

Wir sind mithin im Grossen und Ganzen für die Kenntniss der Reactionen des Deacon-Verfahrens noch immer auf die von Deacon selbst 1872 veröffentlichte Untersuchung angewiesen, bei deren Beschreibung man übrigens die experimentelle Kunst und die scharfe wissenschaftliche Denkgungsweise Hurter's deutlich durchfühlen und würdigen wird. Diese Untersuchung konnte und sollte aber den Gegenstand gar nicht erschöpfen. Ein grosser Theil der Versuche bezog sich auf die Wirkungen von Veränderungen in der Geschwindigkeit des Gasstromes, in der Oberfläche der Contactmasse und der Länge des Weges, welchen die Gase darin zurücklegen müssen. Grade mit diesen Punkten haben wir uns nicht beschäftigt. Verhältnissmässig weniger gründlich studirt wurde die Wirkung verschiedener Temperaturen und verschiedener Gasmischungen. Namentlich sind es aber zwei Umstände, welche von vornherein davon abhalten müssen, jene Untersuchung als für heut genügend anzusehen, nämlich erstens der, dass fast alle Versuche mit einer schon seit vielen Jahrgängen aufgegebenen Contactsubstanz, dem Kupfersulfat (an dessen Stelle in der Praxis das Kupferchlorid getreten ist), angestellt wurden; zweitens der, dass alle Gase in völlig trockenem Zustande zur Anwendung kamen, während doch schon der Theorie nach der Einfluss eines anfänglichen Feuchtigkeitsgehaltes auf die Reaction:



nicht gleich Null sein kann. Auch konnten vor 25 Jahren die heutigen pyrometrischen Hilfsmittel natürlich noch nicht verwendet werden. Es war also Raum genug vorhanden, die stets werthvoll bleibende Untersuchung von Deacon und seinen Mitarbeitern durch weitere Arbeiten zu ergänzen.

Die im Folgenden auszugsweise mitgetheilte Untersuchung des Deacon-Verfahrens erstreckte sich nur auf dessen Haupt-

reaction, unter Beiseitelassung der durch zufällige Verunreinigungen (Schwefelsäure, Schwefeldioxyd, Arsenrichlorür u. s. w.) herbeigeführten Complicationen. Die dabei angestellten 250 Versuche (zu denen noch eine Anzahl von bloss orientirenden oder verunglückten kamen) haben hoffentlich einige wesentliche Bedingungen für den ins Auge gefassten Vorgang ziemlich sicher festgestellt und haben wohl auch Daten zur chemischen Dynamik im Allgemeinen geliefert.

Versuchsmethode.

Das Deacon-Verfahren sollte nach folgenden Richtungen hin studirt werden: Einfluss der Zusammensetzung des Gasgemisches, Einfluss des Feuchtigkeitsgehaltes und Einfluss der Temperatur. Zur Orientirung sei an die Art erinnert, wie das Verfahren im Grossen ausgeführt wird (vgl. Lunge's Sodaindustrie 2. Aufl. III, 329 ff.).

Chlorwasserstoffgas, entweder direct aus der Sulfatpfanne (nicht aus dem Calcinir-Ofen!) stammend, oder aus der unreinen, schwefelsäurehaltigen Ofensäure durch Austreibung mit Schwefelsäure gewonnen, wird gleich bei seiner Entstehung mit Luft gemischt. Das Gemisch wird einer Luftkühlung, z. B. in Röhren, unterworfen, wobei sich fast alle noch mitgeführte Schwefelsäure, viel Wasser, aber auch eine nicht ganz unbedeutende Menge Salzsäure condensirt, wird dann in einem eisernen Winderhitzer auf etwa über 400° erhitzt und in den „Zersetzer“ (Decomposer) eingeleitet, welcher mit der Contactmasse, nämlich mit Kupferchlorid getränkten Thonbrocken gefüllt ist. Hier geht bei einer Temperatur von 450 bis 500° die Hauptreaction vor sich: $2 \text{HCl} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$. Diese ist jedoch nie vollständig; im Grossen betrug sie früher nur etwa 40 Proc. der theoretisch möglichen Zersetzung, wurde dann etwas höher getrieben, und soll bei Anwendung eines ganz gleichförmigen Stromes von HCl, mit Luft in genau passender Weise gemischt, sogar fabrikmässig auf 70 Proc. gesteigert werden können. Das aus dem Zersetzer austretende Gemisch von freiem Chlor, unverändertem HCl, Wasserdampf, überschüssigem Sauerstoff und sämmtlichem Luft-Stickstoff wird durch Waschen mit Wasser von HCl, dann durch ziemlich concentrirte Schwefelsäure von Wasserdampf befreit und der Rest (jetzt etwa aus 5 Volumproc. Chlor mit 95 Proc. Sauerstoff und Stickstoff bestehend) zur Herstellung von Chlorkalk, Bleichflüssigkeit oder Chloraten benutzt.

Es galt nun diesen Process im Kleinen so weit nachzuahmen, dass alle wesentlichen

Bedingungen desselben erfüllt werden konnten, wenn auch quantitativ nach Belieben in weiten Abweichungen von den in der Technik üblichen, um eben das Optimum für alle Fälle zu finden.

Als Ausgangsmaterial dienten Gemische von Chlorwasserstoffgas mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft. Das erstere wurde aus Stücken von Ammoniumchlorid und concentrirter Schwefelsäure im Kipp'schen Apparate, der Sauerstoff aus Kaliumchlorat bereitet. Die Gemische wurden in einem ganz und gar aus Glas angefertigten Gasometer, natürlich auch mit Glashähnen versehen, aufbewahrt. Das Gasometer war mit Wasser gefüllt, auf dem eine 5 cm hohe Schicht von Mineralschmieröl (spec. Gew. 0,910) schwamm. Die hierdurch bewirkte Absperrung des Gases vom Wasser ist durchaus genügend; in 1 bis 2 Tagen vermindert sich der HCl-Gehalt des Gases nur um 0,5 bis höchstens 1 Proc. Vermittelt einer aussen angebrachten Theilung konnte man das Volum bis 50 cc sicher ablesen. Zuerst wurde immer Luft bez. Sauerstoff und dann erst HCl eingelassen und das Gemisch über Nacht stehen gelassen, wobei die Wirkung der oben hängen gebliebenen Wassertropfen auf den HCl sich erschöpfte.

Wenn das Gas trocken angewendet werden sollte, so wurden zwischen das Gasometer und das Zersetzungsrohr 3 mit concentrirter Schwefelsäure grösstentheils gefüllte Waschflaschen eingeschaltet. Vor jedem Versuche wurde 1 bis 1,5 l des Gases durch den Apparat geleitet; es besass dann beim Eintritt in die Zersetzungsrohre eine constante Zusammensetzung, welche dadurch ermittelt werden konnte, dass zwischen der letzten Waschflasche und dem Zersetzungsrohr ein Doppelbohrungshahn eingeschaltet war, aus dem man beliebig Gasproben zur Analyse entnehmen konnte.

Um feuchtes Gas zu erhalten, wurden, wenn es sich nur um bei Zimmertemperatur völlig angefeuchtetes Gas handelte, statt der Waschflaschen 2 in einem Wasserbade stehende U-Röhren angewendet. Die erste derselben enthielt Glasperlen und 3 bis 4 cc mit HCl gesättigte Salzsäure, die zweite enthielt ein wenig mit concentrirter Salzsäure befeuchtete Glaswolle, zur Zurückhaltung von mechanisch übergerissener Flüssigkeit. Darauf folgt der Dreiweghahn und dann die Zersetzungsrohre. Durch Nachgiessen von kaltem Wasser wird das sich sonst erwärmende Wasserbad auf Zimmertemperatur erhalten.

Sollte aber bei 30 bis 50° mit Feuchtigkeit gesättigtes Gas zur Anwendung kommen,

so musste man anders verfahren, um zu verhüten, dass sich nicht etwa vor dem Eintritt in das Zersetzungsrohr etwas Wasser wieder in flüssiger Form abscheiden könnte, was ganz irrige Resultate zur Folge haben würde. Der Dreiweghahn wurde hier gleich hinter dem Gasometer, vor den Befeuchtungsrohren, eingeschaltet; die erste U-Röhre enthielt wieder mit HCl gesättigtes Wasser, die zweite Glaswolle. Die Erwärmung geschah im Wasserbade, das man leicht auf 1 bis 2° constant halten konnte; die U-Röhren waren darin fast vollständig eingetaucht; das zweite U-Rohr mündete durch ein kurzes Verbindungsrohr direct in das Zersetzungsrohr, und um irgend welche Condensation in dem Verbindungsrohr zu vermeiden, war dieses durch ein, von unten mittels eines Flämmchens erwärmtes, gebogenes Kupferblech vollständig umhüllt. Die späteren Versuche zeigten aufs deutlichste, dass bei dieser Anordnung das in das Zersetzungsrohr gelangende Gasgemisch mit dem aus dem Dreiweghahn zur Analyse entnommenen in Bezug auf das Verhältniss zwischen HCl und O so gut wie völlig genau übereinstimmte.

Als Contactsubstanz schien es uns zwecklos, eine andere als Kupferchlorid zu studiren, nachdem eine vieljährige Praxis festgestellt hat, dass andere Kupfersalze, Mischungen von Kupfersulfat mit Kochsalz u. s. w. ihren Zweck verfehlen. Wir suchten uns in der Zubereitung der Contactmasse der Grosspraxis möglichst anzunähern. Zu diesem Zwecke werden erbsengrosse, vom Staub befreite Ziegelbrocken mit Salzsäure ausgekocht, mit heissem Wasser völlig ausgewaschen, zwei Stunden lang mit 50proc. Kupferchloridlösung gekocht, über Nacht darin gelassen, auf einem Trichter abtropfen gelassen und bei 130 bis 150° getrocknet. Die so präparirten Thonbrocken wurden in einer Verbrennungsrohre von 20 mm Lichtweite und 45 cm Länge verwendet. Das eine Ende der Rohre wurde ausgezogen und rechtwinklig umgebogen, am ausgezogenen Ende eine Schicht Glaswolle, 5 bis 6 cm lang, dicht eingepresst, dann etwa 60 g der Thonbrocken eingefüllt, wiederum ein dichter Pfropf von Glaswolle aufgesetzt und das offene Ende des Rohres mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen. Durch die eine Bohrung führt ein dicht hinter dem Korke endendes Glasrohr behufs Einführung des Gasgemisches; die andere Bohrung dient für ein dünnes, durch das ganze Verbrennungsrohr und noch 5 bis 6 cm in den ersten Glaswollpfropf eindringendes Glasrohr, welches gestattet, durch den dahinter folgenden

Theil des Apparates Luft durchzuleiten, ohne dass diese auf die Contactsubstanz wirkt. Eine merkliche Zurückdiffusion der Luft ist dadurch ausgeschlossen, dass die Glaswollschicht sehr lang und dicht eingepresst ist. Dieses „innere Röhrchen“, wie wir es fortan nennen wollen, mündet in dem Zersetzer nach aussen; die dort eintretende Luft muss aber erst eine Flasche mit Natronlauge und eine andere mit conc. Schwefelsäure passiren. Das Zersetzungsrohr ist mit Asbestpapier umwickelt und liegt in einer eisernen Rinne; der zu seiner Erhitzung dienende Verbrennungssofen ist ausser durch die gewöhnlichen Kacheln auch noch durch Asbestplatten, welche ihn ganz umgeben, vor Temperaturschwankungen möglichst geschützt. Das den Ofen speisende Leuchtgas geht durch einen Mikrometerhahn, was eine gute Regulirung der Temperatur gestattet (s. u.).

Die aus dem Zersetzungsapparat austretenden Gase konnten natürlich nicht wie im Grossen behandelt werden; sie wurden, was sich am zweckmässigsten zeigte, durch verdünnte Natronlauge zur Absorption von Cl und HCl geleitet. Der Absorptionsapparat enthielt in allen Fällen folgende Theile: eine Waschflasche in kaltem Wasser stehend und gegen den Ofen hin noch durch eine Asbestplatte geschützt; zwei Zehnkugelhöhen und eine Controlwaschflasche mit Jodkaliumlösung, die übrigens bewies, dass auch bei ziemlich starkem Durchleiten weder Cl noch HCl entwich. Das Durchsaugen des Gases wurde durch eine Wasserluftpumpe bewerkstelligt, welche den Schluss der Apparatur machte.

Der Gang der Versuche war folgender. Während das Zersetzungsrohr auf die gewünschte Temperatur gebracht wird, leitet man zur Verdrängung der Luft eine gewisse Menge des Gasgemisches durch den Apparat, ohne aber hinter dem Zersetzungsrohre schon die Absorptionsgefässe anzubringen, nur kommt zwischen dieses Rohr und die Wasserluftpumpe eine Natronwaschflasche. So lässt man mindestens 1 Stunde, meist $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden, blind laufen, etwa 1500 cc pro Stunde. Dann unterbricht man den Gasstrom und lässt noch 20 bis 30 Minuten Luft durch das innere Röhrchen ansaugen, welches am hinteren Ende des Zersetzungsrohres in den Glaswollenpfropf ausmündet; diese Luft nimmt das im nicht erhitzten Theile des Zersetzers angesammelte, mit HCl und Cl gesättigte Wasser fort, was durch Anwärmen von aussen begünstigt wird. Nun setzt man die Absorptionsgefässe an, welche für gewöhnlich enthielten: die Waschflasche 110 bis 120 cc Wasser und 30 bis

40 cc 10proc. Natronlauge; jede der beiden Zehnkugelhöhen 40 cc Wasser und 10 cc Natronlauge. Durch die Kühlung der Waschflasche wurde die Umsetzung des bei der Absorption entstehenden Natriumhypochlorits in Chlorat fast vollständig vermieden.

Man setzt nun den Aspirator (die Wasserluftpumpe) in Gang, und zwar in der Art, dass stündlich etwa 1,5 l Gas durch den Apparat strömen. Mittels eines Quetschhahnes regulirt man die Ansaugung der Art, dass gleichzeitig ein durch Natronlauge und Schwefelsäure gewaschener und getrockneter Luftstrom durch das innere Röhrchen angesaugt wird, in das hintere Ende des Zersetzers eintritt und die Absorptionsgefässe gleichzeitig mit den Zersetzungsgasen durchströmt. Diese Einrichtung des „inneren Röhrchens“ verfolgt mehrere Zwecke: 1. Durch die in den dazu gehörigen Waschflaschen vorhandene Schicht von Natronlauge und Schwefelsäure wird ein stets constanter Minderdruck erhalten, 2. die Zersetzungsgase werden verdünnt, was der Chloratbildung entgegenwirkt, 3. das sich im kalten Theile des Zersetzers condensirende Reactionswasser wird in die Absorptionsgefässe getrieben, 4. am Ende des Versuches wird das Gas vollständig in die Vorlagen hinübergetrieben.

Je nach der Art des Gasgemenges wurden für den eigentlichen Versuch zwischen 1,2 und 2 l Gas verwendet, nämlich bei an HCl armen Gasen mehr als bei daran reicheren. Alsdann wurde der zum Gasometer führende Hahn abgestellt und noch etwa 30 Minuten lang durch das innere Röhrchen Luft durchgesaugt. Der Inhalt aller Vorlagen wurde auf $\frac{1}{2}$ l gebracht und analysirt. Bei Ablesung des verwendeten Gasvolums wurde der Druck der Wassersäule im Gasometer in Rechnung gezogen, und alle Gasmengen auf 0°, 760 mm und Trockenzustand reducirt.

Analysenmethoden. Die Analysen des ursprünglichen Gasgemisches (HCl und O, bez. Luft) wurden in einer Gasbürette ausgeführt, die oben einen schräg doppelt gebohrten Hahn besass, der die Communication entweder mit einem kleinen Trichter oder einer rechtwinklig abgebogenen Capillare zuließ; der untere Abschluss der Bürette bestand in einem grossen Dreiweghahne, an den man als „Niveauröhr“ einen Kautschukschlauch mit Trichter ansetzen konnte. Der Raum zwischen beiden Hähnen fasste genau 100 cc und war in $\frac{1}{3}$ cc getheilt. Die Bürette wird getrocknet und nun das Gas von unten hereingeleitet, bis die Luft vollständig oben hinaus gedrängt

ist, wozu zur grösseren Sicherheit 500 bis 1000 cc Gas verbraucht werden. Dann schliesst man den oberen Hahn, wartet ein wenig, während die Bürette sich noch unter dem Drucke des Gasentwicklers befindet, dass ein wenig Überdruck entsteht, schliesst den unteren Hahn, entfernt die Bürette vom Gasofen, lässt sie kalt werden und stellt durch augenblickliches Öffnen des unteren Hahnes in ihr Atmosphärendruck her. Nun wird der als „Niveaurohr“ dienende Kautschukschlauch angefügt und bei passender Hahnstellung Wasser, oder bei hohen Gehalten an HCl eine 7proc. Natronlauge eingeführt, worauf durchgeschüttelt, das Niveau eingestellt und abgelesen wird.

Vergleichende Versuche zeigten, dass die gasvolumetrische Bestimmung des HCl genauer als diejenige durch Titration mit Silbernitrat war, was auf nicht vollkommene Trocknung der Bürette zurückgeführt werden konnte. Dies ist in Marmier's Dissertation näher erwiesen, wo auch die Art der Berechnung bei feuchtem und trockenem Gase beschrieben ist. Auf dieselbe Quelle sei verwiesen für die genauere Beschreibung der Analyse der aus dem Zersetzer abziehenden Gase, und nur so viel erwähnt, dass in der zur Absorption dienenden Natronlauge das active Chlor (Hypochlorit) durch Titrieren mit arsenigsaurem Natron, und darauf in derselben Flüssigkeit das Gesamtchlor durch Titrieren mit Silbernitrat bestimmt wurde, wobei nach der vor längerer Zeit von Einem von uns gefundenen Methode das Gemisch von Arseniat und Arsenit als Indicator dient. Nur darf man die Flüssigkeit dabei nicht zu stark verdünnen und muss anfangs die Silberlösung rasch, zuletzt aber Tropfen für Tropfen zusetzen; dass man nicht in directem Sonnenlicht arbeiten darf, um nicht durch Violettfärbung des AgCl gestört zu werden, versteht sich hier ebenso von selbst, wie bei der Anwendung von Kaliumbromat als Indicator.

In der Absorptionslauge konnten zwar Spuren von Chlorat durch die Bleiacetatmethode von Fresenius (d. Z. 1895, 501) meist nachgewiesen werden; aber öftere quantitative Bestimmungen zeigten, dass die oben angeführten Vorsichtsmaassregeln (Verdünnung, Abkühlung und Überschuss der Natronlauge) ausreichen, um die Bildung von Chlorat auf ein unwesentliches Minimum zu beschränken.

Viel Mühe wurde darauf verwendet die Versuche und deren analytische Verfolgung so zu gestalten, dass man den gesammten eintretenden Chlorwasserstoff am Ende theils als solchen, theils als freies Chlor wieder-

finden könnte. Dies erwies sich aber als unthunlich. Man erhielt manchmal viel zu wenig, anderemale viel zu viel, trotz Vermeidung aller Undichtheiten oder sonstiger Fehlerquellen. Augenscheinlich rührt dies davon her, dass die Contactsubstanz ganz verschiedene Verbindungen von Kupfer mit Chlor und Sauerstoff enthält, je nach der Temperatur und der Beschaffenheit der sie umgebenden Gasatmosphäre. Schon die Farbe der imprägnirten Thonbrocken zeigt dies. Bei 380 bis 390° sind sie hellbraun; bei höheren Temperaturen werden sie immer dunkler und sind bei 470° fast schwarz, bei 500 bis 530° blauschwarz, werden aber beim Erkalten wieder heller. Da sich nun die Temperatur bei den Versuchen nicht so genau reguliren liess, dass nicht Schwankungen bis zu 10° vorkamen, so änderte sich jedenfalls die Zusammensetzung des in den Thonbrocken enthaltenen Kupfersalzes durch Abspaltung oder Addition von Cl, was natürlich auf den HCl, aber gleichzeitig auch auf den Wasserdampf einwirkt, so dass in den abziehenden Gasen das Verhältniss zwischen Cl und HCl dasselbe bleibt (vgl. die Dissertation).

Eine genaue Messung der Temperatur war im vorliegenden Falle natürlich von allerhöchster Wichtigkeit, und zwar musste man sicher gehen, dass die Temperatur während der ganzen Versuchsdauer nur sehr geringen Schwankungen ausgesetzt war. Diese Bedingung schliesst von vornherein alle die pyrometrischen Methoden aus, bei denen die Temperatur nur am Ende des Versuches ersichtlich wird, also häufig nur das Maximum derselben gemessen wird; ebenso auch die Methoden, bei denen jedesmal besondere Versuche zur Ermittlung des in dem betreffenden Augenblicke herrschenden Grades angestellt werden müssen. Ebenso fallen alle Methoden ausser Betracht, bei denen der Apparat sich nicht dazu eignet, in ein Glasrohr eingeführt zu werden. Endlich sollte eine Genauigkeit bis zu wenigen Graden erreicht werden. Die durch alle diese Bedingungen entstehenden Schwierigkeiten sind so gross, dass der Eine von uns, als er vor einer Reihe von Jahren schon eine Untersuchung des Deacon-Verfahrens begonnen hatte, davon Abstand nehmen musste, weil es ihm nicht gelang, die eben hingestellten Bedingungen für die Temperaturbestimmungen in dem Zersetzungsapparate genügend zu erfüllen.

Die Lösung dieser Aufgabe ist in der That erst möglich, seitdem wir das ebenso zuverlässige wie in der Anwendung bequeme thermoelektrische Pyrometer von Le Châ-

telier besitzen, das von Heraeus, Keyser & Schmidt, mit Ausführung der Eichung des Galvanometers durch die physikalische Reichsanstalt, auf den höchsten Grad der Genauigkeit gebracht worden ist (vgl. d. Z. 1895, 431). Der Eine von uns (Lunge) hatte, nachdem eine Menge von Versuchen ihn die Vorzüge dieses Instrumentes kennen gelehrt hatten, grade für Versuche der vorliegenden Art von W. Heraeus eine spezielle, neue Form des Pyrometers construiren lassen, nämlich eine Porzellancapillare von 50 cm Länge und 5 mm äusserem Durchmesser, in deren Mitte die Löthstelle zwischen Platin und Platinrhodium liegt, während die Enden der Platindrähte an beiden Seiten je 1 m herausragen und direct mit dem Galvanometer verbunden werden. Diese Porzellancapillare kann man in ein Verbrennungsrohr einführen, in diesem nicht nur der Länge nach, sondern auch nach oben und unten verschoben und damit feststellen, auf welchem Wege eine bestimmte Temperatur längere Zeit constant erhalten werden kann. Aus der früher gegebenen Beschreibung unseres Apparates erhellt allerdings, dass es unmöglich gewesen wäre, die Porzellancapillare gleichzeitig mit der Contactsubstanz in demselben Rohre anzubringen. Es konnte aber auf folgendem Wege das Ziel erreicht werden. Die Capillare wurde in ein dem als „Zersetzer“ benutzten ganz gleiches Verbrennungsrohr eingeführt, und in demselben Ofen, mit ganz denselben Schutzmaassregeln (s. o.) erhitzt. Die einzelnen Brenner waren ein für allemal so regulirt, dass aus jedem derselben eine gleich hohe Flamme entsprang; alle zusammen wurden mittels eines im Gasschlauch eingeschalteten Mikrometerhahnes (Zeigerhahnes) eingestellt. Die Theilung des Hahnes an sich gestattete allerdings keineswegs schon eine genaue Regulirung der Temperatur, da es nicht gelang, trotz des im Laboratorium vorhandenen Hauptregulators und besonders eingeschalteter kleiner Druckregulatoren, den Gasdruck völlig constant zu erhalten. Es zeigte sich aber, dass durchaus genügende Resultate erhalten wurden, wenn man mittels eines als Lehre dienenden, gebogenen Eisendrahtes die Höhe des inneren Flammenkegels immer auf das genau gleiche Niveau einstellte. Unter diesen Umständen überschritten bei vielen speciell dafür angestellten Versuchen die Schwankungen der am Galvanometer abgelesenen Temperaturen während mehrerer Stunden niemals 10° . Es konnte mithin angenommen werden, dass die so für eine ganz bestimmte Flammenhöhe festgestellten Temperaturen auch bei den eigent-

lichen Versuchen mit den Zersetzungsrohren im Innern dieser Röhren vorhanden waren. Dies wird durch die Gleichmässigkeit der erzielten Resultate bestätigt.

Dieser letzere Umstand darf wohl auch gegen den etwa zu machenden Einwurf in's Feld geführt werden, dass bei der angeführten Art der Temperaturbestimmung die durch die Reaction selbst eintretende Temperaturerhöhung vernachlässigt wird, und dass mithin die Temperaturen bei den wirklichen Versuchen höher als die von uns angegebenen gewesen sein werden. Theoretisch ist dies nicht zu leugnen, aber praktisch wird bei der sehr geringen Menge Substanz, welche bei jedem Versuche in Reaction tritt (nicht über 1,5 g), die durch die Reaction hervorgebrachte Temperaturerhöhung eine verschwindend kleine gegenüber den sonstigen Einflüssen sein müssen. Am wenigsten wird sich eine merkliche Ungenauigkeit bei den für alle praktischen Zwecke viel wichtigeren Versuchen mit Mischungen von HCl und atmosphärischer Luft annehmen lassen; aber auch bei den Versuchen mit HCl und Sauerstoff glauben wir sie als unwesentlich behandeln zu dürfen. Wir reden hier natürlich nur von unseren Versuchen im Gasrohr, nicht von Verhältnissen, wie sie im Grossen auftreten.

Die Vorversuche zeigten, dass die Temperatur in dem unteren Theile des Rohres regelmässig 10 bis 15° über diejenigen des oberen liegt. Bei der mit Contactmasse gefüllten Röhre wird dieser Unterschied vielleicht etwas kleiner sein, jedenfalls aber nicht verschwinden. Dies zeigte sich schon dadurch, dass das Kupfersalz allmählich von unten nach oben wandert und sich oben zwischen den Thonbrocken als krystallinische, verfilzte Masse ausschied. Diese sehr poröse Masse hat jedenfalls eine sehr bedeutende Contactwirkung, und die Reaction wird gewiss dort hauptsächlich vorgehen. Deshalb wurde als Versuchstemperatur nicht das arithmetische Mittel zwischen der Temperatur am Boden und an der Decke des Zersetzers, sondern diejenige in $\frac{2}{3}$ der Höhe angenommen.

Aus dem eben erwähnten Grunde wurden auch nie solche Zersetzungsrohren bei niedrigerer Temperatur benutzt, welche schon einer höheren ausgesetzt gewesen waren, da in diesem Falle schon eine zu starke Wanderung des Kupfersalzes nach oben stattgefunden hat, und die Resultate zu niedrig ausfallen.

Frisch mit Contactmasse gefüllte Röhren wurden nie direct benutzt, da sich sonst völlig irrige Zahlen ergeben; vielmehr

wurde zuerst ein Gemisch von Luft und HCl 12 bis 24 Stunden lang bei der gewünschten Versuchstemperatur durchgeleitet, bis man annehmen konnte, dass ein Beharungszustand eingetreten war, und dann erst mit den quantitativen Versuchen begonnen. Bei jeder Änderung der Versuchstemperatur wurde dasselbe Verfahren eingeschlagen.

Ein und dieselbe Zersetzungsröhre konnte in der Regel für 50 Versuche, d. h. für 150 Arbeitsstunden dienen. Öfters wurde bei Einsetzung einer neuen Röhre zunächst der erste Versuch ganz wie der letzte mit der alten Röhre gemacht, wobei in der Regel dieselben Zahlen erhalten wurden.

Selbstverständlich wurden bei der Zusammenstellung der Ergebnisse alle Versuche ausgeschlossen, bei denen sichtbare Fehler, wie Schwankungen der Temperatur und dgl. vorgekommen waren; von den anderen jedoch nur einige wenige, welche sehr stark von den übrigen abwichen, falls bei mehrfacher Wiederholung keine solche Abweichung gefunden werden konnte, dass man auf unbemerkte Fehler bei dem ersten Versuche hätte schliessen müssen.

Bei unter gleichen Umständen vorgenommenen Versuchen betragen die Abweichungen selten über 3 bis 4 Proc. und sind häufig noch geringer. Dies verlangt jedoch eine sehr genaue Einhaltung aller Bedingungen, denn die Deacon'sche Contactmasse ist sehr empfindlich, und schon kleine Abweichungen in der Temperatur oder Feuchtigkeit können manchmal grosse Verschiedenheiten im Resultate bedingen. Mit vereinzelten Ausnahmen wurden immer mindestens zwei, oft aber noch mehr Versuche unter den gleichen Bedingungen vorgenommen; im Ganzen über 250 Versuche, von denen jeder 3 bis 4 Stunden dauerte, wozu die allgemeinen Vorbereitungen kommen.

Ergebnisse.

Die Versuche sollten folgende Momente studiren:

1. Einfluss der Verschiedenheit in dem Verhältnisse von Chlorwasserstoff und Sauerstoff;

2. Einfluss der Verschiedenheit der Einwirkungstemperatur:

3. Einfluss der Verschiedenheit im Feuchtigkeitsgehalt der Gase.

Unberücksichtigt blieb der Einfluss der Geschwindigkeit des Gasstromes, über welche von Deacon sehr viele Beobachtungen vorliegen. Sie ist jedenfalls nicht von erheblichem Einflusse auf den Grad der Zersetzung, d. h. das Verhältniss zwischen Chlor und unverändertem HCl, vorausgesetzt dass

ein gewisses Maximum von Gas für eine gegebene Contactoberfläche in der Zeiteinheit nicht überschritten wird. Dass dies bei unseren Versuchen nicht der Fall war, zeigt die Dissertation, S. 38 und 39. Die Geschwindigkeit des Gasstromes wurde im Übrigen möglichst gleichmässig gehalten.

Die Daten von 178 Versuchen, mit den nöthigen Einzelheiten für Beurtheilung und Analysen des eintretenden und des austretenden Gasgemisches, sind in den der Dissertation angehängten 6 Tabellen aufgezählt. Ein Abdruck dieser mehreren Tausende von Zahlen soll an diesem Orte unterbleiben, und nur eine Charakteristik der allgemeinen Ergebnisse der 13 Versuchsreihen gegeben werden; ferner sollen auch diese Ergebnisse durch Wiedergabe der aus den Versuchsreihen construirten Curven, Fig. 29 bis 31, veranschaulicht werden. In den Curven der Fig. 29 sind die Procente des ursprünglichen Gemisches an HCl als Abscissen, die Procente der Zersetzung als Ordinaten aufgetragen. In Fig. 30 bedeuten die Abscissen die angewendeten Proc. der durch den vorhandenen Sauerstoff theoretisch oxydirbaren Menge von HCl, die Ordinaten wieder die Zersetzungsgrade (in Proc.). Fig. 31 veranschaulicht die Wirkung von Temperaturen von 430 bis 530° auf den Zersetzungsgrad.

I. Chlorwasserstoff mit reinem Sauerstoff.

Die Gleichung: $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$ verlangt als Ausgangsmaterial 20 Volumproc. O + 80 Vol.-Proc. HCl. Die Versuche erstrecken sich von 5 bis 80 Vol.-Proc. HCl; über die theoretisch zersetzbare Menge HCl hinauszugehen, hätte keinen Sinn gehabt.

A. Einfluss des Gehaltes der Gas Mischung an HCl. Wie zu erwarten, nimmt der Zersetzungsgrad mit Zunahme des Sauerstoffgehaltes zu. Ein Überschuss an Sauerstoff wirkt erstens dadurch, dass er das Gleichgewicht zwischen O, HCl, Cl und H₂O im Sinne der Begünstigung der Bildung von freiem Chlor stört; zweitens dadurch, dass die HCl-Molekel viel öfter Gelegenheit haben, O-Molekel zu treffen. Die Wirkung des Sauerstoffüberschusses ist je nach der Temperatur verschieden, wenn auch stets im begünstigenden Sinne. In keinem einzigen Falle stieg der Zersetzungsgrad auf 90 Proc., obwohl die vorhandene Menge Sauerstoff zuweilen das 43 fache, 49 fache und sogar das 85 fache der theoretisch nöthigen betrug. Wenn auch eine absolut vollständige Umwandlung des HCl in O bei einer umkehrbaren Reaction dieser

Art schon theoretisch undenkbar ist, so konnte es doch nicht ausgeschlossen erscheinen, dass man sich dem Zersetzungsgrade 100 Proc. viel mehr annähern könne, als dies uns gelungen ist. Wenn Lamy behauptet, bei Gemischen von HCl mit Luft bez. Sauerstoff auf 95 Proc. gekommen zu sein, so müssen wir dies auf Versuchsfehler zurückführen, von deren Möglichkeit weiter unten die Rede sein wird.

stoffgehalt es etwas grösser, aber erst bei 410° sehr bedeutend, besonders von 25 Proc. HCl an.

B. Einfluss der Temperatur. Die meisten Versuche wurden bei 410°, 430° und 480° gemacht, einzelne bei 310° und 390°. Schon bei 310° konnte deutliche Chlorbildung wahrgenommen werden; bei 20 Proc. HCl stieg der Zersetzungsgrad schon auf 35 Proc., während Lamy beim

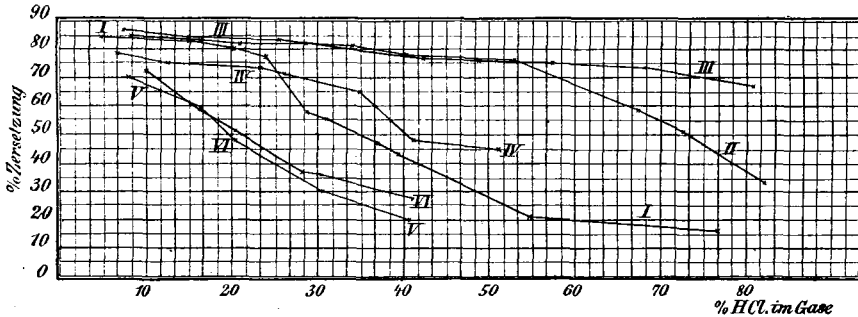


Fig. 29.

- I. Chlorwasserstoff und Sauerstoff, trock. 410°
II. - - - - - 430°
III. - - - - - 480°

- IV. Chlorwasserstoff und Luft, trock. 430°
V. - - - - - feucht bei 50°, Temp. 430°
VI. - - - - - 35 bis 37°, - 430°

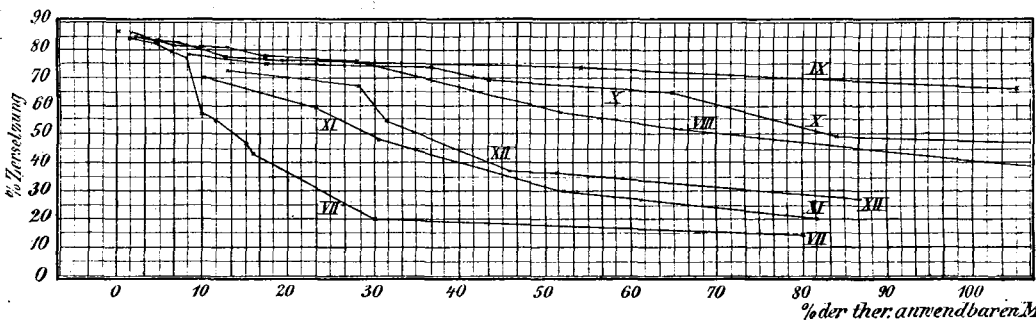


Fig. 30.

- VII. Chlorwasserstoff und Sauerstoff, trock. 410°
VIII. - - - - - 430°
IX. - - - - - 480°

- X. Chlorwasserstoff und Luft, trock. 430°
XI. - - - - - feucht bei 50°, Temp. 430°
XII. - - - - - 35 bis 37°, - 430°

Wir sehen, dass die Zersetzungsgrade mit zunehmendem Gehalte der Gasmischung an HCl nach einer ziemlich regelmässigen Curve abnehmen, wenigstens bei 480° und 430°. Bei 410° ist die Curve weniger regelmässig, was damit zusammenhängen mag, dass bei einer so niedrigen Temperatur die Contactmasse zu ungleichförmig wirkt. Auch die Einzelresultate in den Tabellen weichen hier schon mehr als sonst ab. Bei 480° beträgt die Zersetzung für ein Gasgemisch mit 80 Vol.-Proc. HCl etwa 66 Proc. der theoretisch möglichen; bei 7 Proc. HCl aber auch nur 87 Proc., also ein Unterschied von 21 Proc. in dem Zersetzungsgrade bei einer Verschiedenheit von 1:52 in den Mengen von Sauerstoff, bezogen auf dieselbe Menge von HCl. Bei 430° ist der Einfluss des Sauer-

Siedepunkt des Quecksilbers (360°) noch keine Chlorbildung beobachten konnte. Bei 390° waren die Ergebnisse noch sehr ungleich, erreichten aber manchmal schon sehr gute Zahlen, in 2 Versuchen 80 Proc. Zersetzungsgrad.

Im Allgemeinen steigt der Zersetzungsgrad mit dem Steigen der Temperatur, aber dabei macht sich die Concentration des HCl sehr bemerklich. Bei 430° und 480° bleibt bis zu 50 Proc. HCl im Anfangsgase der Zersetzungsgrad vollkommen gleich; erst von da ab fällt er bei 430° rascher als bei 480°. Bei 410° bleibt die Wirkung der Contactmasse bis 20 Proc. HCl gleich derjenigen bei höherer Temperatur, sinkt aber schnell mit steigender Menge von HCl. Ähnliches zeigt sich bei 390°. Es

ist merkwürdig, dass bei an HCl armen Gasgemischen ein Unterschied von fast 100° in der Versuchstemperatur die Zersetzung so wenig beeinflusst; anders allerdings bei an HCl reicheren Gasen.

Bei dem höchsten (in der Praxis nicht vorkommenden) Gehalte an HCl würde demnach die Zersetzung um so vollkommener sein, je höher die Temperatur gehalten wird; die obere Grenze der letzteren wird durch andere Umstände, besonders die Verflüchtigung des Kupfersalzes, bestimmt. Bei 50 Proc. HCl im Gase zeigt es sich, dass man bei 430° schon ebenso günstig wie bei höherer Temperatur arbeitet; bei Gasen mit 25 Proc. HCl und darunter brauchte man nicht über 410° zu gehen.

C. Einfluss der Feuchtigkeit. Bei Sauerstoff wurden nur einige wenige Versuche mit feuchtem Gase (bei 18 bis 19° mit H₂O gesättigt) angestellt. Die Zersetzungsgrade stimmten hier sehr nahe mit dem bei trockenen Gasen erhaltenen überein. Die bei gewöhnlicher Temperatur angenommene Feuchtigkeit übt also keinen merklichen Einfluss auf die Reaction aus, was nicht befremden kann, wenn wir bedenken, wie klein der Einfluss einer anderen Componente des Gleichgewichtszustandes, des Sauerstoffs, sogar bei grossem Überschusse desselben sich gezeigt hat.

II. Chlorwasserstoff mit Luft.

Um nicht über die theoretisch oxydirbare Menge von HCl hinauszugehen, wurde hier eine Maximalmenge von 50 Vol.-Proc. HCl neben 10 Sauerstoff + 40 Stickstoff angewendet.

A. Einfluss des Gehaltes der Gas Mischung an HCl. Eine fortlaufende Versuchsreihe wurde nur bei 430° ausgeführt; die Resultate sind in Fig. 29 und 30 ebenfalls durch Curven veranschaulicht. Der Gang der Zersetzung ist ähnlich dem bei reinem Sauerstoff beobachteten. Mit Zunahme des Gehaltes an HCl sinkt der Zersetzungsgrad ziemlich regelmässig; von 79 Proc. des theoretischen bei 6,6 Proc. HCl auf 48 Proc. bei 42 Proc. HCl. Ein Versuch mit 51 Proc. HCl, also ein wenig über der durch den vorhandenen Sauerstoff oxydirbaren Menge, gab auch noch 45 Proc. Zersetzung.

Bei Vergleichung der Ergebnisse mit denjenigen, welche mit reinem Sauerstoff erhalten wurden, stellt sich die Zersetzung für gleichen Procentgehalt des Gases an HCl etwas ungünstiger, wenn der Gasrest aus Luft, als wenn er aus reinem Sauerstoff bestand. Der Unterschied betrug nur 8 Proc. Zersetzung bei Gasen mit weniger als 10 Proc. HCl, stieg aber auf 30 Proc. bei dem

Gase mit 42 Proc. HCl. Überschüssiger Sauerstoff wäre hiernach also als Verdünnungsmittel günstiger als Stickstoff, wie man leicht verstehen wird. Die Curve X in Fig. 30 zeigt das Verhältniss allerdings etwas anders. Hier, wo die Abscissen die Bruchtheile des durch den vorhandenen Sauerstoff oxydirbaren HCl bedeuten, zeigt sich bei schwachen Concentrationen die Sauerstoffmischung ein wenig im Vortheil, und die Curven verlaufen zuerst fast parallel; aber bei 30 Proc. HCl kreuzen sie sich, und von da ab hat die Luftmischung einen Vortheil, der bis 12 Proc. der Zersetzung steigen kann. Um gewiss zu sein, dass dieses auffällige Ergebniss nicht auf einem Zufall beruhe, wurde mit derselben Röhre ein Versuch mit einem Sauerstoffgemisch ausgeführt, aber mit gleichem Resultat wie früher. Hiernach wäre bei den concentrirteren Gemischen bei gleichem Verhältnisse zwischen HCl und O eine Verdünnung durch Stickstoff von günstigem Einflusse. Der Grund davon ist nicht leicht einzusehen; wir können nur die Thatsache berichten, die übrigens auch schon bei Deacon's Versuchen (a. a. O. S. 746) hervortritt.

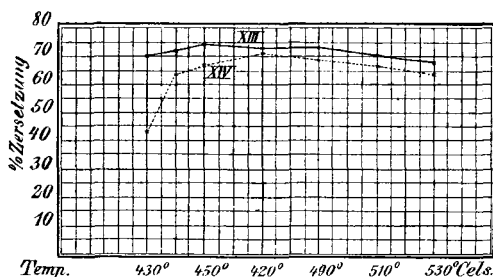


Fig. 31.

XIII. Chlorwasserstoff und Luft (1:3), trock. 430 bis 530°
XIV. - - - - - feucht 430 - 530°

Zur Vergleichung mit Deacon's Resultaten sei erwähnt, dass dieser bei 830° F. = 443° C. (mit Kupfersulfat als Contactsubstanz) bei einem Gehalte der Gase von 42 Proc. eine Zersetzung von 26,2 Proc., bei 16 Proc. HCl eine Zersetzung von 83,8 Proc., ein anderes Mal sogar 86 Proc. erhielt. Seine Versuche (wie auch diejenigen von Lamy) könnten dadurch beeinflusst worden sein, dass der oben erwähnte Beharrungszustand in der Zusammensetzung der Contactsubstanz nicht immer eingetreten war; vielleicht auch dadurch, dass das bei der Reaction entstehende Wasser, wenn es sich an kälteren Theilen des Apparates condensirt, mehr HCl als Cl zurückhält und dadurch der Zersetzungsgrad zu hoch erscheint. Das ist natürlich nur eine Vermuthung, auf die nicht viel Gewicht zu legen ist.

Die von Jurisch (Dingl. 1876, 221, 362) bei einem Gemisch mit 50 Proc. HCl erhaltenen Zersetzungsgrade von 40 bis 52 Proc. stimmen mit den unsrigen soweit überein, als bei der einfachen Gestalt seines Apparates, der speciell die Wirkung eines Schwefelsäuregehaltes der Gase studiren sollte, zu erwarten war.

Es sei hier ferner das Patent von Quincke (No. 88002) erwähnt. Hiernach soll es durch Zusatz von Sauerstoff zu dem Gemische von HCl und Luft ermöglicht werden, die Reactionstemperatur zu erniedrigen und mit concentrirteren Gasen zu arbeiten. Soweit unsere Versuche gehen, würde der Zusatz von Sauerstoff schwerlich solche Vortheile gewähren, dass sie die erhöhten Kosten der Arbeit aufwiegen würden, aber da uns die Versuchsdaten Quincke's nicht bekannt sind, so können wir uns darüber nicht weiter aussprechen.

B. Einfluss der Feuchtigkeit. Hierüber wurden bei den Gemischen von HCl und Luft, als den für die Praxis allein in Betracht kommenden, eingehendere Versuche als bei den Sauerstoffgemischen angestellt. Man muss ja a priori annehmen, dass die Gegenwart von Wasserdampf den Verlauf der umkehrbaren Reaction in der Richtung $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$ ungünstig beeinflussen wird; aber es kommt sehr darauf an, ob dies in solchem Grade geschieht, dass man in der Praxis specielle Kosten für Beseitigung der Feuchtigkeit aufzuwenden für räthlich erklären kann.

Betrachten wir zuerst die beiden Versuchsreihen, welche bei 430° vollständig durchgeführt und auf den Curven V, VI, XI und XII (Fig. 29 u. 30) versinnlicht sind. Bei der ersten Reihe wurde das Gasgemisch bei 50 bis 52°, bei der zweiten Reihe bei 35 bis 37° mit Feuchtigkeit gesättigt, ehe es in den Zersetzer eintrat.

Wir bemerken, dass die Curven nahe an einander verlaufen; bei 430° ist der Zersetzungsgrad eines bei 50° mit Feuchtigkeit beladenen Gases nur um wenige Procente niedriger als der eines bei 35° gesättigten. Selbst mit ganz trockenen Gasen verglichen (Curve IV und X) fanden wir bei 430°, dass für ein 10 Proc. HCl enthaltendes Gasgemenge die Sättigung mit Feuchtigkeit bei 35°, die Zersetzung nur um 7 Proc. verringert, diejenige bei 50° auch nur um 10 Proc. Aber schon bei 20 Proc. HCl betragen die Unterschiede im Zersetzungsgrade 18 bez. 25 Proc., bei 25 bis 30 Proc. HCl schon ungefähr 30 Proc. Bei noch höheren Concentrationen zeigt sich keine Steigerung des Unterschiedes; doch sind wir dann an der

Grenze der regelmässigen Wirkung der Contactsubstanz.

Alles dies bezieht sich auf die Temperatur 430°. Um nun das Verhalten der feuchten Gase bei höheren Temperaturen zu untersuchen, wurde ein und dasselbe Gemisch, mit etwa 25 Proc. HCl, bei successive wachsenden Temperaturen immer einmal trocken und das zweite Mal im bei 35° mit Feuchtigkeit gesättigten Zustande der Deacon-Masse ausgesetzt. Die Curven Fig. 31 zeigen deutlich den Einfluss des Wasserdampfes. Bei 430° ist der Unterschied im Zersetzungsgrade zwischen trockenem und feuchtem Gase etwa 25 Proc., bei 440° nur noch 8 Proc., bei höherer Temperatur, bis 530°, ziemlich constant 3 bis 4 Proc. Bei 550° weichen die Resultate ziemlich stark von einander ab; wir können hier schon nicht mehr auf regelmässige Wirkung der Contactmasse zählen. Wir sehen also, dass schon der anscheinend kleine Unterschied zwischen 430° und 440° einen grossen Unterschied im Zersetzungsgrade zwischen trockenem und feuchtem Gase bedingt; bei 440° ist dieser Unterschied noch erträglich, bei 430° aber schon recht stark.

Wir wählten für diese vollständige Versuchsreihe die Sättigung mit Feuchtigkeit bei 35°, weil sich die Sulfatpfannengase ohne Schwierigkeit und ohne merkliche Kosten auf diese Temperatur abkühlen lassen. Einzelne Versuche wurden jedoch auch mit anderen Feuchtigkeitsgraden angestellt; diese finden sich in Reihe VIII und IX der Dissertation, sind aber nicht durch Curven veranschaulicht. Ein bei 18° mit Feuchtigkeit gesättigtes, 16 Proc. HCl enthaltendes Gas zeigte eine fast ebenso gute Zersetzung wie ganz trockenes Gas. Aber auch ein bei 50° angefeuchtetes Gas, 30 Proc. HCl enthaltend, zeigt bei 445 bis 450° eine dem trockenen Gase nicht sehr nachstehende Zersetzung.

C. Einfluss der Temperatur. Dieser musste schon unter B. berücksichtigt werden; hier werden wir zusehen, ob sich ein Optimum der Temperatur für die Contactreaction feststellen lässt.

Betrachten wir wieder die Curven XIII und XIV. Die Versuche wurden von 430° an anfangs in Intervallen von 10°, dann in solchen von 20° bis 550° angestellt. Das Gasgemisch enthielt etwa 25 Proc. HCl und wurde abwechselnd trocken und bei 35° angefeuchtet angewendet. Beim trocknen Gase steigt die Zersetzung langsam bis 450°, bleibt ziemlich gleich hoch bis 490° und fällt dann langsam wieder ab, bis 530° nur sehr wenig. Beim feuchten Gase steigt die

Zersetzung sehr rasch beim Übergange von 430 auf 440°, noch etwas mehr bei 450°, bleibt dann fast constant und verläuft parallel mit der Zersetzung des trockenen Gases, nur um wenig Procen te davon abweichend; bei höherer Temperatur tritt ebenfallseinlangsam er Abfall ein. Dieser Abfall ist selbst bei einem Unterschiede von fast 100° gegenüber der besten Zersetzung immer noch nicht sehr wesentlich; aber man wird es dennoch für unrichtig erklären müssen, höher als nöthig zu erhitzen, schon weil dies unnöthige Mehrkosten verursachen würde, vor allem aber wegen der dann schon zu starken Verflüchtigung von Kupfersalz. Der Sublimationspunkt von Kupferchlorid wird = 468° angegeben. Deacon gibt an, dass in seinem Apparate die Verflüchtigung schon von 427° an beginne. Wir konnten aber in einer frisch bereiteten Zersetzungs röhre schon bei 390° (an dem unteren Theile der Röhre gemessen) eine starke Wanderung des Kupferchlorids von unten nach oben bemerken, bis zu dem Grade, dass die Thonbrocken unten eine fast völlig von Kupfer freie Oberfläche zeigten. Vermuthlich begünstigt die Gasatmosphäre die Verflüchtigung der Kupferverbindung.

Deacon gibt in seinen Patenten für die Temperatur die weiten Grenzen 373 bis 470°; Lamy gibt 440°, was sehr nahe mit unseren Versuchen übereinstimmt. Auch aus Deacon's eigenen Versuchen kann man ein ähnliches Optimum ableiten; beide Forscher geben aber kaum genügende Daten dafür. Eine genauere Untersuchung dieses Punktes war um so nöthiger, als die pyrometrischen Methoden vor 25 Jahren doch nicht auf der Höhe der heutigen stehen konnten.

Schlussbemerkungen.

Aus unseren Versuchen schliessen wir, dass eine genaue Regulirung der Temperatur der Contactmasse beim Deacon-Verfahren, wie sie von Deacon selbst und von Hurter von Anfang an für nöthig erklärt wurde, wirklich von grösster Wichtigkeit ist. Damals besass man leider noch keine guten, auf längere Zeit zuverlässig bleibenden Pyrometer, während man heut diese Schwierigkeit ja überwunden hat. Viele der anfänglichen Fehlschläge jenes Verfahrens werden wohl grossentheils auf diese Ursache zurückzuführen sein.

Den grossen Einfluss einer genauen Temperatur-Regulirung erweist folgende in der Chemischen Fabrik Rhenania gemachte Beobachtung²⁾. Im Zersetzer kommt immer

eine gewisse Zone, wo die Reaction am intensivsten vor sich geht, auf eine so hohe Temperatur, dass Gefahr droht, die zulässige Grenze zu überschreiten. Dies wird dadurch verhütet, dass man den Strom der Gase abwechselnd von oben nach unten und von unten nach oben leitet, wodurch die Zone der höchsten Temperatur immer wieder verschoben und eine Überschreitung der passenden Grenze verhütet wird.

Uns scheint es am besten, auf eine Temperatur zwischen 450° und 460° hinzuzielen. Man läuft dann nicht leicht Gefahr, unter die Grenze von 440° zu sinken, was grosse Verschlechterung der Arbeit bedeuten würde. Bis 460° ist die Verflüchtigung des Kupfersalzes noch nicht merklich schlimmer als etwa bei 450°. Aber über 460° zu gehen, würde diese Gefahr vergrössern, ohne eine bessere Zersetzung des Chlorwasserstoffs zu erzielen.

In Bezug auf die Feuchtigkeit wäre es ja schon am besten, mit ganz trockenen Gasen zu arbeiten. Dies ist natürlich praktisch unmöglich, und es ist nicht einmal anzurathen, die, dann jedenfalls nicht leichte und billige, Abkühlung der Gase bis auf gewöhnliche Temperatur zu treiben, weil dabei schon recht viel Salzsäure durch Condensation aus den Gasen ausgeschieden wird. Praktisch wird die durch Abkühlung auf 35 bis 40° zu erreichende Entwässerung ausreichen, wobei der Zersetzungsgrad nicht viel schlechter als bei trockenen Gasen ist — aber nur unter der Voraussetzung, dass man die Contactsubstanz nicht unter 440°, besser bei 450 bis 460° hält. Der Einfluss der Feuchtigkeit macht sich schon bei 430° sehr entschieden schädlich bemerkbar.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Über krystallisirtes Thoriumnitrat.

Von

Betriebschemiker **Otto Fuhse** in Niederschöneweide.

Thoriumsalze sind es bekanntlich, die der Hauptsache nach das Material für die Tränkung der sogenannten Strümpfe abgeben, der Strümpfe, welche nach dem Veraschen als „Glühkörper“ Verwendung finden. Das salpetersaure Salz eignet sich für diesen Zweck am besten, 1. weil es leicht löslich ist, 2. gelingt die Überführung in Oxyd ohne belästigende Rauchentwicklung.

Das Thoriumnitrat, welches von den chemischen Fabriken an die Glühstrumpfhersteller abgegeben wird, bezeichnet man als „calci-

²⁾ Patent von Rennert, D.R.P. No. 59 556.