

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1897. Heft 5.

Untersuchungen über das Mond'sche Nickel-Verfahren zur Darstellung von Chlor.

Von

G. Lunge und Ed. Marmier.¹⁾

Obwohl das von Ludwig Mond erfundene Verfahren zur Darstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff und Luft unter Benutzung von Nickeloxyd als Contactsubstanz (vgl. Lunge's Handb. d. Sodaind. 2. Aufl. III, 492) nicht in praktischem Gebrauche steht, so schien es doch von Interesse, nach Untersuchung des Deacon-Verfahrens auch das dem Deacon'schen prinzipiell sehr nahestehende Nickelverfahren so weit zu untersuchen, als zu seiner Beurtheilung ausreichen möchte, um so mehr, als unseres Wissens experimentelle Daten darüber nirgends veröffentlicht worden sind. Wir werden unseren Bericht ganz kurz fassen und verweisen für alle Einzelheiten auf Marmier's Dissertation.

Die Contactmasse wurde für die ersten Versuche dargestellt durch Auswaschen von Bimsteinstückchen mit Salzsäure und heissem Wasser, längeres Erwärmen in einer concentrirten Lösung von Nickelchlorür, Abtropfen und Trocknen bei 150°. Diese ersten Versuche wurden angestellt, um nach Art des Deacon-Verfahrens ein Gemenge von 25 Raumtheilen Chlorwasserstoffgas und 75 Th. Luft in continuirlicher Weise in H₂O und Chlor umzuwandeln, wozu derselbe Apparat diente, der in unserer früheren Untersuchung angewendet worden war. Bei 400° fing die Zersetzung eben an, wuchs sehr regelmässig und ziemlich stark bis 500°, dann langsamer. Die beste Ausbeute an Chlor ergab sich bei 650°, nämlich 54 Proc. der theoretischen. Bei dieser Temperatur sublimirt aber schon der grösste Theil des Nickelchlorürs aus dem Rohre hinaus und in den Glaswollenpfropf hinein, so dass es unmöglich wäre, längere Zeit dabei zu arbeiten. Hiernach ist mit dieser Contact-

masse eine continuirliche Arbeit nach Art der Deacon'schen nicht vortheilhaft, was auch Mond jedenfalls erkannt hatte, da sein Patent eine andere Arbeitsweise, nämlich abwechselndes Durchleiten von HCl und Luft durch die Contactmasse vorschreibt. Es war nun unsere Aufgabe, auch diese Arbeitsweise zu studiren.

Zu diesem Zwecke wurden (nach Mond) die mit Nickelchlorür geträkten Bimsteinstückchen im Luftstrom erhitzt, zuerst bei 400°, dann allmäthlich bis 650°, um das Ni Cl₂ in Ni O zu verwandeln. Es gelang hierbei nie, ganz chlorfreies Nickeloxyd zu erhalten. Diese Contactmasse wurde in einem ähnlichen Apparate wie früher beim Deacon-Verfahren, mit kleinen Abänderungen verwendet, und zwar immer in zwei Phasen. Zuerst wurde eine bekannte Menge HCl durchgeleitet, die nicht vom Nickeloxyd aufgenommene Menge in Natronlauge aufgefangen und durch Titration bestimmt, so dass man durch Differenz die in der Contactmasse zurückgehaltene Menge annähernd kannte. Dann wurde Luft eingeleitet, unter Steigerung der Temperatur, und in den abziehenden Gasen Cl und HCl wie früher bestimmt. Bei jedem Versuche wurde die Zersetzungsröhre in demselben Zustande benutzt, wie er am Ende des vorherigen Versuches gelassen worden war.

Aus den verschiedenen Versuchen konnten folgende Schlüsse gezogen werden:

1. Im ersten Stadium, dem des Einleitens von Chlorwasserstoff, scheint die beste Temperatur für Aufnahme des HCl durch Ni O vom 450° bis 500° zu liegen. Bei 400° erfolgt anfänglich die Absorption des HCl sehr gut; wenn aber die Contactmasse einen Theil ihrer Aufnahmefähigkeit verloren hat, so genügt Erhitzung auf 400° nicht mehr.

2. Frische Contactmasse nimmt den HCl sehr gut auf; aber diese Wirkung wird bei Wiederholung des Prozesses immer ungünstiger, und zwar geht diese Verschlechterung ziemlich rasch vor sich, so dass man im Grossen die Contactsubstanz in sehr kurzen Zeitabschnitten erneuern müsste.

3. Das zweite Stadium, die Bildung von Chlor durch Überleiten von Luft über die mit HCl gesättigte Contactmasse, geht am

¹⁾ Diese Untersuchungen sind, wie diejenigen über das Deacon-Verfahren, in Marmier's Dissertation enthalten, und sei hiermit auf die entsprechende Anmerkung am Beginn unseres betreffenden Aufsatzes verwiesen (d. Z. 1897, 105).

besten zwischen 600 und 650° vor sich. Das Verhältniss zwischen freiem Chlor und unzersetzt entweichendem Chlorwasserstoff im ein Durchschnitt der ganzen Arbeitszeit etwa 80 : 20; während einzelner Perioden wurden aber bis 91 Proc. freies Chlor gefunden. Selbst bei 600° aber leidet die Contactmasse schon sehr und wird in kurzer Zeit unbrauchbar. Am besten geht die Zersetzung, wenn die Contactmasse nach der Behandlung mit HCl nicht allmählich, sondern schnell auf die höhere Temperatur gebracht wird. Da man auf keinen Fall reines Chlor erhält, und jedenfalls der Verlust an Nickel recht bedeutend ist, so begreift man, dass dieses Verfahren sich im Grossen nicht bewährt hat.

Es muss übrigens bemerkt werden, dass Mond, wenn er auch das Nickelverfahren für die Darstellung von Chlor aus Salzsäure ebenfalls patentirt hatte, jedenfalls das Hauptgewicht auf das gleichzeitig patentirte Verfahren zur Verwerthung des Chlors im Chlorammonium (von der Ammoniaksodafabrikation) gelegt hat. Bekanntlich ist das Nickeloxydverfahren auch für den letztgenannten Fall aufgegeben worden, was man sehr gut begreift, da nach Mond's Vortrag bei der Britischen Naturforscherversammlung in Liverpool (1896) die Verflüchtigung des Nickels zuweilen bis zur Verstopfung der Röhren ging. Das von Mond in Folge davon entwickelte Magnesiaverfahren ist ebenfalls Gegenstand des Studiums im hiesigen Laboratorium, worüber in Kurzem berichtet werden wird.

Was kann als Waarenzeichen geschützt werden?

Von

Regierungsrat Dr. jur. Rhenius.¹⁾

An dem Waarenzeichen oder der Marke soll man sich etwas merken können. Das Zeichen soll bei dem Käufer einer Waare entweder die Erinnerung an die Person desjenigen, der das Zeichen führt, oder, wenn er diese Person nicht kennt, die Erinnerung an eine unter demselben Zeichen früher gekaufte und erprobte Waare erwecken.

Wenn jeder Käufer jede Waare bei jedem Einkauf genau zu prüfen fähig und geneigt wäre, dann hätten wir Waarenzeichen und deren Schutz nicht nötig. Diese Vor-

aussetzung trifft aber nur ausnahmsweise zu. Für die Regel ist das Zeichenwesen dazu bestimmt, die jedesmalige Prüfung beim Waareneinkauf entbehrlich zu machen.

Die Bedeutung des Zeichenschutzes stuft sich nach den Waaren und den bei deren Einkauf nach ihrer Natur und nach der Person der Käufer möglichen und üblichen Prüfung ab. Setzen wir zwei ziemlich entgegengesetzte Fälle. Jemand kauft ein Dutzend Tischmesser und dann ein Reitpferd. Auf den im Laden vorgelegten Tischmessern befindet sich das bekannte Zwillingszeichen. Das Reitpferd trägt eine Krone als Brandzeichen. Auch das Brandzeichen ist ein Waarenzeichen. Denn unter diesen Begriff fallen nicht nur Fabrikmarken und Handelsmarken, sondern auch alle sonstigen gewerblichen Herkunftszeichen, mag der Gewerbetrieb in einem Handwerk, in Landwirtschaft, Gärtnerei, Viehzucht u. dergl. bestehen. Auch ist es nicht erheblich, ob der Gewerbetreibende eine Einzelperson, eine Gesellschaft oder eine Corporation, insbesondere der Fiskus ist. Wie verschieden wirken nun jene beiden Waarenzeichen! Die Zwillinge auf den Tischmessern ersparen jede Prüfung. Man legt auf die einzelnen vorgelegten Stücke keinen Werth, erhält wohl statt ihrer ein Packet vom Lager und ist dennoch sicher, eine nach jeder Richtung gute und preiswerthe Waare zu erhalten. Aus dem Brandzeichen dagegen erfährt man lediglich die Abstammung des Pferdes. Ob es jung oder alt, gesund oder fehlerhaft, roh oder gut geritten ist, muss durch eingehende Prüfung festgestellt werden. Zum Kauf der Tischmesser bedarf man keinerlei Sachkenntniss, man kauft die Waare nach dem Zeichen, zum Einkauf des Reitpferdes zieht man trotz des Zeichens einen Pferdekennner oder Thierarzt zu.

An diesem Beispiel erhellt, dass die Art der Waare für die Bedeutung des Zeichenwesens erheblich ist, nicht minder der Personenkreis, bei dem sie regelmässig ihre Abnehmer findet. So werden Rohstoffe und Halbfabrikate zumeist an Handwerker oder Fabrikanten abgesetzt, denen regelmässig ein grösseres Sachverständnis eigen ist, gebrauchsfertige Waaren dagegen an das grosse Publikum, welches zu einer Prüfung weniger fähig und daher in erhöhtem Maasse auf Zeichen angewiesen ist. Ferner hat man bei Waaren jeder Art den Absatz an die letzten Abnehmer von dem Zwischenhandel zu unterscheiden. Bei diesem wird ungeachtet des Vorhandenseins von Waarenzeichen regelmässig eine genauere Prüfung stattfinden, während man sich im

¹⁾ Nach einem Vortrage, gehalten am 2. Febr. 1897 im Berliner Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker.