

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 49.

## Untersuchungen über die Darstellung von Chlor nach dem Magnesia-Verfahren

von Ludwig Mond.

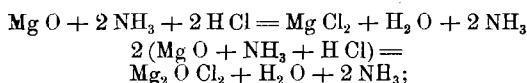
Von

G. Lunge und U. Wegeli.<sup>1)</sup>

Das Magnesia-Verfahren von Mond war, wie auch sein Nickelverfahren (vgl. d. Ztsch. 1897, 137), weniger für die Leblanc-Salzsäure als für das aus dem Solvayprocess herrührende Ammonchlorid bestimmt. Die erste Erwähnung der Magnesia als Contactsubstanz von Seiten Mond's findet sich in den deutschen Patenten D.R.P. 40 685 und 40 686; doch scheint er damals noch hauptsächlich mit Nickeloxyd gearbeitet zu haben. Später kehrte er zur Magnesia zurück, und zwar ist das betreffende Verfahren enthalten im D.R.P. 47 514. Diesem voraus ging von Seiten Eschellmann's D.R.P. 44 109, das mit Mond zusammen als englisches Patent 17 273, 1887 genommen wurde. Eine Reihe von Apparaten sind beschrieben in D.R.P. 45 745 und 54 211, und einen gewissen Abschluss fand das Verfahren durch D.R.P. 54 540.

Die Arbeitsweise wird dort kurz folgendermaassen angegeben: Die Contactsubstanz, deren Herstellung später beschrieben werden soll, wird eingefüllt in Cylinder aus feuerfesten Steinen, von eisernen Mänteln umgeben und von aussen heizbar, mit einem Einlassrohr für das Gas oben und einer Auslassöffnung für die abziehenden Gase nahe dem Boden.

Bevor man das Ammonchlorid in Dampfform einführt, erwärmt man die Contactmasse durch einen heissen inerten Gasstrom auf 350°. Unter inertem Gas ist in vorliegendem Falle ein möglichst von Wasser und Sauerstoff freies Gas zu verstehen; in der Praxis hat sich getrocknetes, möglichst wenig Sauerstoff enthaltendes Kalkofengas gut bewährt, das wesentlich aus Kohlensäure und Stickstoff besteht. Ist die gewünschte Temperatur erreicht, so tritt der Salmiak, zum grössten Theil in Salzsäure und Ammoniak dissociirt, in den Zersetzer ein. Es kommen folgende Reactionen in Betracht:



das heisst, es entsteht neben dem  $\text{Mg Cl}_2$  noch eine Reihe von Oxychloriden.

Das weggehende Ammoniak wird in einem besonderen Apparate absorbiert. Ist genügend Ammonchlorid eingetreten, so wird die weitere Zufuhr desselben unterbrochen und ein Strom inerten Gases von 500 bis 550° durch den Zersetzer geleitet. Dies hat folgenden Zweck:

1. Es soll die Contactsubstanz auf die Temperatur von 550° gebracht werden.
2. Es sollen das Ammoniak und das gebildete Wasser möglichst vollständig entfernt werden.

So lange in den abziehenden Gasen noch Ammoniak nachzuweisen ist, gehen sie in den Ammoniakabsorptionsapparat. Nach einiger Zeit tritt Salzsäure auf; nun muss das Gas in den Salzsäurethurm geleitet werden. Nach dem Verschwinden des Chlorwasserstoffs lässt man das inerte Gas noch einige Zeit durchstreichen. Ist die gewünschte Temperatur erreicht, so wird ein Strom gut getrockneter und in einem Winderhitzer auf 800 bis 1000° gebrachter Luft über die Contactmasse geleitet. Der Sauerstoff tritt nun folgendermaassen in Reaction:

1.  $\text{Mg Cl}_2 + \text{O} = \text{Mg O} + \text{Cl}_2$
2.  $2 \text{Mg Cl}_2 + \text{O} = \text{Mg}_2 \text{O Cl}_2 + \text{Cl}_2$
3.  $\text{Mg}_2 \text{O Cl}_2 + \text{O} = 2 \text{Mg O} + \text{Cl}_2$

Bei richtiger Führung des Processes soll das austretende Gas nur sehr wenig Salzsäure enthalten.

Sobald die Chlorentwicklung abnimmt, lässt man die Temperatur auf 400° sinken und die Einführung von Salmiak beginnt aufs neue.

Die genaue Beschreibung des Verfahrens findet sich ausser in den angegebenen Patenten in Lunge's „Handbuch der Soda-industrie“, Band 3, S. 532 u. f., sowie in der „Chemischen Industrie“ 1892, 466; 1893, 10, 63 und 372<sup>2)</sup>.

Über die Anwendung der Magnesia als Contactsubstanz nach Art des Deaconverfahrens findet sich in Patent D.R.P. 44 109 folgende kurze Bemerkung: „Bei Anwendung

<sup>1)</sup> Vgl. d. Ztschr. 1898, S. 1098.  
Ch. 98.

<sup>2)</sup> Vgl. d. Ztschr. 1890, 714; 1891, 86.

von Salzsäure kann man deren Dampf mit Luft gemengt im nämlichen Verhältniss wie im Deaconprocess bei 450 bis 550° über die Contactmasse leiten und dadurch eine continuirliche Chlorfabrikation erreichen.“ Es schien daher angezeigt, sowohl das continuirliche, eben angedeutete Verfahren, wie auch das als Hauptverfahren beschriebene abwechselnde Durchleiten von Salzsäuregas und Luft zu untersuchen.

Zur Herstellung der Contactsubstanz wurden 200 g Mg O, 175 g Kaolin, 12 g gebrannter Kalk fein gepulvert, gut miteinander gemischt und sodann mit 500 cc einer Chlorkaliumlösung vom specifischen Gewicht 1,090 zu einem dicken Brei an-

Na Cl beigemischt, was übrigens vorauszu-  
sehen war.

Die angewendete Methode glich ganz der bei der Untersuchung über das Verfahren von de Wilde und Reyckler befolgten, doch musste wegen der erforderlichen hohen Temperaturen der Apparat in einigen Theilen anders gestaltet werden.

Über die Versuche bei continuirlicher Arbeitsweise geben die Schaulinien Fig. 278 Aufschluss.

1. Einfluss des Salzsäuregehalts. Bei steigendem Salzsäuregehalt des Gases nahm die Zersetzung ab, wie übrigens vorauszu-  
sehen war. Die Abnahme war eine ziemlich langsame und regelmässige. Fassen

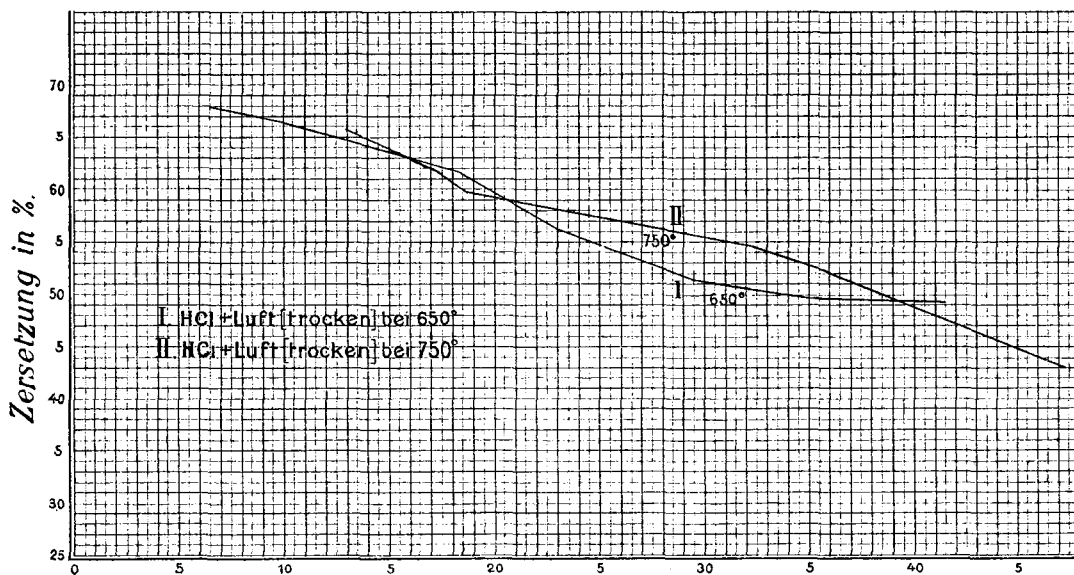


Fig. 278.

geteigt, aus dem haselnussgrosse Pillen geformt wurden. Diese kamen zunächst einige Stunden in den Trockenschrank und wurden nachher im Holzkohlenfeuer scharf geglüht. Vor dem Einfüllen in den Zersetzer wurden die Pillen noch mehrmals zertheilt; das gebildete Pulver kam jedoch nicht zur Verwendung.

Eine sorgfältig gezogene Probe zeigte folgende Zusammensetzung:

Unlöslich in heisser concentrirter H Cl	44,7 Proc.
K Cl — Na Cl . . . . .	18,16
Ca O . . . . .	4,94
Mg O . . . . .	25,16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,52 Proc., Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4,73 Proc., R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	5,25
	98,21 Proc.
Differenz H <sub>2</sub> O u. s. w. . . . .	1,79

Das Mittel zweier Chlorbestimmungen ergab 9,25 Proc. Cl, entsprechend einem Gehalt von 19,41 Proc. K Cl oder 15,41 Proc. Na Cl. Dem angewandten K Cl ist somit

wir zuerst die Curve für 650° ins Auge: Bei 6,5 Proc. Salzsäure im Gas und einem Sauerstoffüberschuss von 12,14 war der Wirkungsgrad 67,9 Proc., bei 18 Proc. H Cl noch 57 Proc. und bei 33,8 noch 49,8 Proc. Nun verläuft die Curve beinahe horizontal; bei 40,5 Proc. H Cl ist noch 48,2 Proc. Zersetzung zu bemerken. Eine Differenz von 34 Proc. Salzsäure im Gas gibt etwa 18 Proc. Unterschied im Wirkungsgrad.

Ähnlich sind die Verhältnisse bei 750°. Einem H Cl-Gehalt von 12,9 Proc. entspricht eine Zersetzung von 65,7 Proc. und 18,7 Proc. H Cl eine solche von 59,7 Proc. Bei 46,2 Proc. Salzsäure, das heisst einer Menge, die durch den vorhandenen Luftsauerstoff nicht mehr oxydirt werden kann — es kommen auf 4 Mol. H Cl nur 0,98 Mol. O — sank der Wirkungsgrad auf 42,9 Proc.

2. Einfluss der Temperatur. Die Wirkung der Magnesia als Contactsubstanz

beginnt, wie wir später sehen werden, bei 380 bis 400°. Bei 550° ist die Zersetzung, wenn auch noch unregelmässig, immerhin schon bedeutend, wie sich aus den Versuchen 1 bis 4, Reihe I, ergibt. Bei einem Salzsäuregehalt von 28,5 Proc. trat z. B. eine Zersetzung von 41,9 Proc. ein.

Die Versuche bei 650° ergaben etwas höhere Resultate, diejenigen bei 750° wenig mehr, wie sich aus den Curven I und II

Übrigens hat der Erfinder augenscheinlich auch auf diese Art der Arbeit nicht gerechnet.

Versuche bei discontinuirlicher Arbeitsweise.

Diese Versuche zerfallen wiederum in 2 Phasen, nämlich in die Behandlung der Contactsubstanz mit Salzsäure und in eine darauf folgende Behandlung mit Luft. Ihre Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

Reihe	Versuch	Behandlung mit Salzsäure		Behandlung mit Luft			Resultate der Analyse			
		Temperatur °	Dauer St.	Temperatur °	Dauer St. M.		Zur Analyse verwendete Flüssigkeit cc	cc $\frac{1}{10}$ n $\text{Ag}_2\text{O}_3$	cc $\frac{1}{10}$ n $\text{AgNO}_3$	Zersetzung in Proc.
IV	26	500	1	650	— 45		50	16,89	19,65	85,9
	27	500	1	650	1 —		50	23,15	26,60	87,0
	28	500	1	650	— 45		50	22,57	26,30	85,8
	29	500	1	650	1 —		50	26,72	30,80	86,7
	30	500	1	650	1 —		50	19,82	23,50	84,3
V	31	500	1	750	1 —		50	25,10	27,50	91,3
	32	500	1	750	1 —		50	12,81	14,00	91,5
	33	500	1	750	1 —		50	17,86	19,60	91,1
VI	34	500	1	950	1 —		50	20,58	24,50	84,0
	35	500	1	950	1 —		25	17,21	19,70	87,7
	36	500	1	950	1 —		25	14,08	16,90	83,3
	37	500	1	950	1 —		25	17,57	21,50	81,8
	38	500	1	950	1 —		25	12,05	14,40	83,7

Reihe	Versuch	Behandlung mit Salzsäure						Behandlung m. Luft			Resultate der Analyse				Bemerkungen
		Temperatur °	Dauer St. M.	Angew. Menge HCl g	Ausgetretene HCl g	Absorbierte HCl g	Absorption in Proc. der angew. Menge	Temperatur °	Luft l	Dauer St. M.	cc $\frac{1}{10}$ n $\text{AgNO}_3$	Cl und HCl als HCl berechnet	Von der absorbierten HCl sind wiedergef.	Von der gesamten HCl sind wiedergef.	
VII	39	400	1 30	15,444	4,463	0,981	18,0	650	12,5	4 45	95,29	0,3500	35,6	88,4	
	40	380	2 20	5,300	4,612	0,688	12,9	650	9,0	5 45	96,95	0,3538	51,5	93,7	
	41	380	1 40	5,267	4,834	0,433	8,2	650	11,2	5 —	71,97	0,2626	60,6	96,8	
VIII						2,102						0,9664	45,9		
	42	400	3 —	7,517	4,999	2,518	33,5	750	9,4	4 —	228,35	0,8334	33,1	77,6	
	43	400	2 25	8,017	6,722	1,295	16,1	750	7,0	4 —	305,95	1,1160	86,3	97,7	Neue Contactsubstanz
	44	450	2 30	6,188	5,966	0,222	3,6	750	10,0	5 —	88,52	0,3230	145,5	101,6	
IX						4,035						2,2724	56,2		
	45	500	2 —	6,629	4,714	1,913	28,9	950	9,5	4 15	355,76	1,2980	67,8	90,7	Neue Contactsubstanz
	46	500	2 —	7,119	6,086	1,033	14,5	950	11,5	5 —	285,50	1,1220	108,4	101,2	
	47	500	1 —	3,190	2,515	0,675	21,2	950	10,0	5 —	191,04	0,6970	103,4	100,7	
						3,621						3,1170	86,1		

ergibt. Diese schneiden sich sogar in mehreren (3) Punkten und zeigen in ihrer grössten Abweichung eine Differenz von nur 3 bis 4 Proc.

Der Einfluss der Temperatur auf die Zersetzung ist also ein sehr geringer, sobald die Temperatur von 550° überschritten ist.

Die erhaltenen Resultate sind so ungünstig, dass wir annehmen müssen, dass das continuirliche Verfahren keine Aussicht hat, in der Technik Eingang zu finden, zumal bei Anwendung eines feuchten Gases die Verhältnisse sich noch ungünstiger stellen.

Die drei Versuchsreihen IV, V und VI, Tabelle IV, hatten den Zweck, über den Einfluss der Temperatur während der Oxydationsperiode Klarheit zu verschaffen.

Mond hat sein Magnesiaverfahren speciell für Ammonchlorid ausgearbeitet, das bei einer Temperatur von 500° grösstentheils in Salzsäure und Ammoniak dissociirt ist. Wir glaubten also den Bedingungen der Praxis am nächsten zu kommen, wenn wir ein concentrirtes Salzsäuregas anwendeten.

Die Behandlung der Contactsubstanz mit Chlorwasserstoff erfolgte bei 500° und

dauerte eine Stunde. Die austretenden Gase wurden in einer Waschflasche durch Natronlauge von Salzsäure und Chlor befreit. Nachdem die nöthige Salzsäuremenge den Apparat passirt hatte, wurde die weitere Zufuhr von HCl unterbrochen und bei der herrschenden Temperatur inertes Gas (Kohlensäure) durchgeleitet. Die Kohlensäure soll 1. unzersetzten Chlorwasserstoff aus dem Apparat treiben, 2. möglichst viel vorhandenes Wasser mit sich wegführen.

Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde wurde die Temperatur auf  $650^{\circ}$  gesteigert; die Absorptionsgefäße wurden vorgelegt und nun sorgfältig getrocknete Luft in den Zersetzer eintreten gelassen, in dem Maasse, dass die in der Waschflasche auftretenden Nebel von unabsorbirter Salzsäure in der ersten Zehnkugelhöhle verschwanden. Nach Verlauf einer Stunde wurde der Versuch unterbrochen, die Absorptionsflüssigkeiten auf 0,5 l aufgefüllt und titirt.

Die Resultate, die gut miteinander übereinstimmen, finden sich in der Tabelle in Reihe IV zusammengestellt.

Es ergibt sich

in Versuch	26	eine Zersetzung von	85,9 Proc.
-	27	-	87,0
-	28	-	85,8
-	29	-	86,7
-	30	-	84,3
-	Mittel	-	86

Zu wiederholten Malen wurde die Oxydation nach einer Stunde weiter fortgesetzt, nachdem die Absorptionsflüssigkeit gewechselt worden war. Die zweite Fraction erwies sich als beinahe frei von Chlor und Salzsäure, so dass für die Oxydation eine Stunde als genügend angesehen werden kann.

Reihe V. Die Oxydationstemperatur wurde auf  $750^{\circ}$  gesteigert. Die gläserne Zersetzungsröhre muss hierbei durch mehrmalige Umhüllung mit Asbestpapier vor Deformation geschützt werden. Nach der bei  $500^{\circ}$  vorgenommenen Chlorirung wurde erst 10 Minuten bei  $500^{\circ}$ , dann 10 Minuten bei  $650^{\circ}$  Kohlensäure durch den Zersetzer geleitet. Nach erfolgter Steigerung der Temperatur auf  $750^{\circ}$  kam die Behandlung mit Luft, wobei die Absorptionsflüssigkeit durch Kochsalz und Eis gekühlt wurde.

Die Resultate sind etwas höher als diejenigen bei  $650^{\circ}$ .

Versuch	Zersetzung
31	91,3 Proc.
32	91,5
33	91,1
Mittel	91,3

Reihe VI. Oxydationstemperatur  $950^{\circ}$ . Hier gelangt ein Fletcher'scher Röhren-

ofen und eine Porzellanröhre zur Verwendung, da ein gewöhnlicher Verbrennungsofen und ein böhmisches Glasrohr nicht mehr ausreichten.

Die Resultate fielen ungünstiger als bei  $750^{\circ}$  aus.

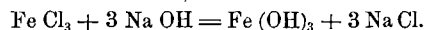
Versuch	Zersetzung
34	84,0 Proc.
35	87,7
36	83,3
37	81,8 Proc.
38	83,7

Mittel 84,1 Proc. Zersetzung.

Die geringere Zersetzung bei höherer Temperatur lässt sich folgendermaassen erklären:

1. Es kann bei der hohen Temperatur chemisch gebundenes Hydratwasser frei werden, das sich mit vorhandenem Chlor zu Salzsäure und Sauerstoff umsetzt.

2. Es sublimirt speciell bei den ersten Versuchen Eisenchlorid und Aluminiumchlorid, aus dem Kaolin herstammend, aus der Porzellanröhre aus. In der ersten Waschflasche zeigte sich sogar ein starker Niederschlag von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Dafür ist natürlich eine entsprechende Menge NaCl in Lösung gegangen:



In einigen Fällen musste die Lösung, um die Chlorbestimmung mit Silbernitrat ausführen zu können, durch Asbest filtrirt werden. Es wurde stets auch eine Hypochloritbestimmung mit der trüben und der klaren Lösung ausgeführt. Die erhaltenen Resultate waren identisch.

Zu bemerken ist hier ferner, dass für jede Versuchsreihe die Contactsubstanz erneuert wurde.

Die folgenden Versuche sollten die Verhältnisse während der Chlorirung klarlegen.

Reihe VII. Versuch 39. Der Zersetzer wurde mit 30 g frischer Contactmasse beschickt. Die letztere enthielt 25,16 Proc. MgO; es sind also in derselben rund 7,5 g Magnesia enthalten. Das Gasgemisch setzte sich zusammen aus 99,3 Th. Salzsäure und 0,7 Th. Luft; in 1 St. 30 Min. passirten 5,44 g Chlorwasserstoff den Zersetzer. 0,981 g oder 18,8 Proc. wurden von der Contactsubstanz absorbirt. (Die angewandte Magnesia könnte theoretisch 13 g zurückhalten.) Während dieser Operation war die Temperatur 380 bis  $400^{\circ}$ . In der Absorptionsflüssigkeit fand sich Hypochlorit nur in Spuren.

Die Oxydation fand bei  $650^{\circ}$  statt. In  $4\frac{3}{4}$  Stunden werden 12,5 l Luft über die Contactsubstanz geleitet, die (Cl als HCl mitberechnet) 35,6 Proc. des absorbirten

Chlorwasserstoffs entbanden; oder wenn wir die Chlorirungsperiode mit einbeziehen, wurden 88,4 Proc. der gesammten Salzsäure wiedergefunden, also ein scheinbarer Verlust von 11,6 Proc., der davon herrührt, dass sich im Rohr noch unzersetztes Magnesiumchlorid oder Oxychlorid vorfindet. Führen wir die mittlere Zersetzung bei 650°, nämlich 86 Proc., in die Rechnung ein, so sind von 5,44 g Salzsäure 0,301 g oder 5,5 Proc. in Chlor verwandelt worden.

Versuch 40. Das Gas zeigte den nämlichen Salzsäuregehalt wie im vorigen Versuch; ebenso war die Chlorirungstemperatur dieselbe. Von 5,3 g HCl wurden nur 0,688 g oder 12,9 Proc. absorbt; in der Oxydationsperiode traten 0,3538 g oder 51,5 Proc. aus.

Versuch 41. Die Absorption war hier eine sehr geringe geworden; von 5,267 g Chlorwasserstoff wurden nur 0,433 oder 8,2 Proc. zurückgehalten.

Die starke Abnahme der Absorption kann aus folgenden Ursachen erfolgt sein: entweder hat die Contactmasse ihre Aufnahmefähigkeit eingebüsst, oder es hat sich in der Masse trotz grossen Luftüberschusses (für die 3 Versuche 39, 40 und 41 kamen 32,7 l Luft zur Anwendung) Mg Cl<sub>2</sub> und Oxychlorid angereichert, so dass die Menge der aufnahmefähigen Magnesia sich stark vermindert hatte.

Es wurde deshalb nach Versuch 41 die Contactsubstanz analysirt. Eine Chlorbestimmung ergab einen Gehalt von 14,41 Proc. Cl gegen 9,25 Proc. in der ursprünglichen Substanz, während die Magnesia von 25,16 Proc. auf 23,2 Proc. zurückgegangen ist.

Bei den Versuchen 39, 40 und 41 zusammen wurden 2,102 g Salzsäure absorbt, wovon 0,9664 g oder 45,9 Proc. wiedergefunden wurden.

Die Temperatur von 650° scheint zur Zersetzung des Magnesiumchlorids zu niedrig zu sein.

Reihe VIII. Versuch 42. Der Zersetzer wurde mit frischer Substanz beschickt. Chlorirungstemperatur war 400°. Von der angewandten Salzsäuremenge = 7,517 g wurden 2,518 g oder 33,5 Proc. absorbt. Die Oxydation wurde bei 750° vorgenommen. 9,4 l Luft führten 31,3 Proc. der absorbirten Salzsäure mit sich fort. Wird das Mittel der Zersetzung in Rechnung gebracht, so ergibt sich, dass 10,08 Proc. des gesammten Chlorwasserstoffs in Chlor verwandelt worden waren.

Versuch 43. Das Gas enthielt 1,5 Proc. Luft; die Chlorirung fand theils bei 400°, theils bei 450° statt.

Bei der ersteren Temperatur fand sich in den Absorptionsgefässen Hypochlorit nur in Spuren; in der zweiten und dritten Fraction hingegen (Chlorirungstemperatur 450°) trat eine Zersetzung von 4 bis 8 Proc. ein. Die Absorption selbst war auf 16,1 Proc. gesunken. Während der Oxydation wurden 86,3 Proc. der absorbirten Salzsäure von der Contactmasse abgegeben.

Versuch 44. Von 6,188 g Chlorwasserstoff wurden im Zersetzer nur 0,222 g oder 3,6 Proc. zurückgehalten bei einer Chlorirungstemperatur von 450°. Das Gas enthielt 91,9 Proc. Salzsäure. In den einzelnen Fractionen schwankte die Zersetzung zwischen 4 und 5 Proc.; 145,5 Proc. der absorbirten Salzsäure traten während der Oxydation (bei 750°) aus.

In Versuch 42, 43 und 44 wurden zusammen absorbt: 4,035 g HCl und davon 2,2724 g oder 56,2 Proc. wiedergefunden.

Reihe IX. Versuche 45, 46, 47. Als Chlorirungstemperatur wurde 500° gewählt.

Versuch 45. 28,9 Proc. der eingeführten 6,629 g Salzsäure wurden absorbt und 1,298 g oder 67,8 Proc. der absorbirten Menge wieder abgegeben. Die Oxydation fand bei 950° statt.

Versuch 46. Die Absorption sank hier auf 14,5 Proc., stieg jedoch im folgenden Versuch wieder auf 21,2 Proc.

In den drei Versuchen der Reihe IX wurden von 3,621 g absorbirter Salzsäure durch 31 l Luft 3,117 g oder 86,1 Proc. weggeführt.

Einige Versuche wurden auch in der Weise ausgeführt, dass nach der Chlorirung der Versuch unterbrochen und die Contactsubstanz analysirt wurde. Hierbei fand man 15,72 bez. 15,19 Proc. Chlor, während in der ursprünglichen Substanz nur 9,25 Proc. Cl enthalten waren.

#### Schlussbemerkungen.

1. Das Mond'sche Magnesiaverfahren eignet sich nicht für die continuirliche Arbeitsweise, was übrigens der Erfinder selbst annimmt. Die bei dieser erhaltenen Resultate sind zu niedrig; selbst bei Anwendung von trockenem Gase überschreitet die Zersetzung nicht 70 Proc.

2. Bessere Resultate werden bei discontinuirlicher Arbeitsweise erhalten.

Als „Chlorirungstemperatur“ ist hierbei diejenige Temperatur als die vortheilhafteste anzusehen, bei der möglichst viel Salzsäure absorbt wird und daneben möglichst wenig freies Chlor entsteht. Könnte man mit einem fast oder ganz luftfreien Gase arbeiten, so wäre 500° die geeignetste Temperatur, wie

sich aus den Absorptionsverhältnissen der Reihe IX ergibt. Diese Bedingung ist aber in der Technik aus finanziellen Gründen nicht zu erfüllen; daher ist eine Temperatur von 380 bis 400° vorzuziehen, da bei einer solchen und einem Gase von 10 Proc. Luft freies Chlor nur in Spuren auftritt, während bei 450° die Zersetzung bis auf 8 Proc. steigt.

3. Die Oxydationstemperatur macht sich in zwei Richtungen geltend: erstens in dem Verhältniss zwischen Cl und H Cl im Austrittsgase, zweitens in der Menge des wiedergefundenen Chlorwasserstoffs.

Was den ersten Punkt anbelangt, so ergab sich die höchste Zersetzung, nämlich 91,3 Proc. bei 750°; bei 650° und 950° 5 und 7 Proc. weniger.

Dagegen ist bei 950° die Zerlegung des Magnesiumchlorids eine vollständigere, also auch die Menge der wiedergefundenen Salzsäure eine grössere.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

### Elektrochemie.

Darstellung von Condensationsproducten aus Formaldehyd und aromatischen Nitroverbindungen. W. Löb (D.R.P. No. 100610) hat gefunden, dass man bei der Reduction von Nitrobenzol in saurer Lösung unter Zusatz von Formaldehyd zu völlig anderen Resultaten gelangt als nach Pat. 96564, wobei der Formaldehyd stets in die Parastellung zu der Nitrogruppe eintritt. Hierdurch unterscheidet sich dieser Reactionsmechanismus vollkommen von dem bei Verwendung aromatischer Aldehyde sich vollziehenden.

Die erhaltlichen Condensationsproducte sind abhängig von der Wahl der Stromdichte und der Natur der den Reaktionsflüssigkeiten zugesetzten Säuren. So erhält man unter den beschriebenen Bedingungen ein Condensationsproduct von Formaldehyd mit Phenylhydroxylamin, den p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohol.

Ersetzt man bei dem im Pat. No. 96564 beschriebenen Verfahren unter sonstiger Beibehaltung der dort gegebenen Bedingungen (concentrirte Schwefelsäure als Lösungsmittel) den Benzaldehyd durch Formaldehyd, so erhält man keine glatte Reaction; p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohol bildet sich hierbei überhaupt nicht. Derselbe entsteht nun nach Pat. No. 87972 durch directe Einwirkung von Formaldehyd auf Phenylhydroxylamin.

Während jedoch letzteres Verfahren das fertige Phenylhydroxylamin oder die Bedingungen zur Bildung desselben voraussetzt, beruht das folgende Verfahren, abgesehen davon, dass es durch die Anwendung des elektrischen Stromes einen Zusammenhang mit dem Verfahren des Pat. No. 87972 von vornherein ausschliesst, darauf, den Phenylhydroxylaminzustand festzuhalten unter Bedingungen, bei welchen das Phenylhydroxylamin durchaus nicht existenzfähig, und die Gewinnung desselben ohne Formaldehydzusatz ausgeschlossen ist. Um den p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohol zu erhalten, ist sowohl die Natur der Säure, wie die Grösse der anzuwendenden Stromverhältnisse ausschlaggebend.

Unterwirft man z. B. die alkoholische Lösung von Nitrobenzol unter Zusatz von Formaldehyd und concentrirter Schwefelsäure der kathodischen Einwirkung des Stromes, so entsteht bei allen Stromverhältnissen der p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohol. Ersetzt man dagegen die Schwefelsäure durch Salzsäure, so muss die Stromdichte mindestens 2 bis 2,5 Amp. auf 100 qe, die Temperatur mehr als 35° betragen, um den Körper in guter Ausbeute zu erhalten; bei Anwendung anderer Stromverhältnisse entstehen andere Condensationsproducte.

30 g Nitrobenzol, 75 cc 40proc. Formaldehydlösung, 30 g concentrirte Schwefelsäure und 200 cc Alkohol geben eine klare Lösung, welche als Kathodenflüssigkeit in den Elektrolysisapparat gebracht wird. Die Einwirkung des Stromes wird bis zum Auftreten einer gleichmässigen Wasserstoffentwicklung fortgesetzt (für 1,8 Amp. etwa 30 Stunden). Man kann die Schwefelsäure durch 105 cc rauchende Salzsäure bei einer auf 2,5 Amp. gesteigerten Stromdichte und einer Temperatur von 40° ersetzen. Der ausgeschiedene rothe Niederschlag wird filtrirt und ausgewaschen. Ersetzt man das Nitrobenzol durch andere aromatische Nitrokörper mit freier Parastellung, so erhält man analoge Verbindungen.

Die so gewonnenen Condensationsproducte sollen zur Herstellung von Farbstoffen und Zwischenproducten der Farbstofffabrikation dienen.

Abschwächung der Reactionsfähigkeit des elektrolytisch dargestellten Chlors. Nach A. Sindig-Larsen (D.R.P. No. 99767) ist bekannt, dass das auf elektrolytischem Wege dargestellte Chlor nicht zweckmässig zur Herstellung von Chlorkalk verwendet werden kann, da auf chemischem