

Gustav Schultz.

(Eingeg. 1./12. 1921.)

Mit dem Ende dieses Jahres vollendet Gustav Schultz das siebente Jahrzehnt seines arbeitsreichen Lebens und gleichzeitig werden es 25 Jahre, seitdem er dem Lehrkörper der Technischen Hochschule in München angehört. Geboren zu Finkenstein in Westpreußen am 15. Dezember 1851, besuchte er die Gymnasien zu Rössel, Elbing und Memel; 1870 bezog er die Universität Königsberg, um sich dem Studium der Chemie zu widmen und gehörte ihr bis zu seiner Promotion im Jahre 1874 an. Von 1875–1877 war er dann Assistent an der Universität in Bonn und hierauf bis 1882 Privatdozent in Straßburg. Damit beendete er vorläufig seine Dozentenlaufbahn und folgte einem Rufe in die Technik als Vorstand des wissenschaftlichen Laboratoriums der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Basel, wo er zwölf Jahre erfolgreich tätig war. Im Jahre 1895 finden wir ihn als Direktor einer Farbenfabrik in Basel, doch zog es ihn wieder in die akademische Laufbahn zurück und zwar wählte er sich München als Wirkungsstätte, wo er noch heute tätig ist.

Das Hauptarbeitsgebiet war für Gustav Schultz die Chemie des Steinkohlenteers und der Teerfarbstoffe und ist es auch geblieben, wenn er sich auch später durch seine Lehrtätigkeit einerseits, seine häufige Inanspruchnahme als Gutachter andererseits, vielfach mit allen möglichen chemisch-technischen Problemen zu beschäftigen hatte. Als Student, als Schüler Graebes arbeitete er über Diphenyl, worüber schon die erste Publikation des 21-jährigen berichtet, der bald weitere Arbeiten über dessen Derivate folgen. In der Bonner Zeit entstanden dann die interessanten Arbeiten über die Konstitution des Phenanthrens, an die sich solche über seine Derivate schließen, die dann in Straßburg fortgesetzt wurden. Daneben arbeitete Schultz über Azobenzol und anderes. In dieser Zeit entstand auch seine „Chemie des Steinkohlenteers“, die 1882 erschien. Sein gründliches Wissen auf diesem Gebiete setzte ihn in die Lage, ein Werk zu schreiben, das sich ganz außerordentlicher Beachtung erfreuen durfte und vor allem auch wegen seiner sorgfältigen Literaturangaben sehr geschätzt wurde, so daß es schon vier Jahre später neu aufgelegt werden mußte. Diese zweite Auflage galt als das beste und vollständigste Werk auf dem Gebiete der Teerfarbstoffe. In Berlin entstand auch die erste Auflage desjenigen



Werks, das den Namen Schultz in allen Kreisen, die sich mit Teerfarbstoffen beschäftigen, noch bekannter gemacht hat. Es ist die mit P. Julius herausgegebene „Tabellarische Übersicht der künstlichen organischen Farbstoffe“, die er später allein nunmehr zum sechsten Male herausgibt; allerdings die letzte Auflage als anastatischen Neudruck der fünften. Dann hat Gustav Schultz die Literatur der organischen Farbstoffe noch in sehr schätzenswerter Weise bereichert durch die Herausgabe des bekannten Werks von Heumann „Die Anilinfarbstoffe und ihre Fabrikation“. Außerdem war Schultz eifriger Mitarbeiter von chemisch-technischen Fachzeitschriften und technologischen Werken, wodurch er auch weiteren Kreisen das Verständnis für chemisch-technische Probleme in sehr geschickter Weise zum Nutzen des Ansehens der chemischen Wissenschaft und der chemischen Industrie vermittelte.

Wer Gelegenheit hatte zu beobachten, mit welchem außerordentlichem Fleiß und großer Ausdauer sich Schultz seinen Arbeiten gerade auf diesem Gebiete des Steinkohlenteers und der Teerfarbstoffe widmete, wer die, ich möchte fast sagen, Begeisterung bemerkt hat, mit der er sein Kolleg über Farbstoffe gelesen hat, der weiß, daß ihm die Arbeit mit diesen eine große Freude machte und diese verstand er auch auf seine Schüler zu übertragen. Seine großen Kenntnisse und sein vielseitiges Wissen machte ihm außerdem auch zum gesuchten Gutachter auf diesem Gebiete.

Die chemisch-technische Abteilung der Technischen Hochschule erfreute sich unter der Leitung von Schultz mehr und mehr großen Ansehens, und so entwickelte sich aus dem anfangs sehr bescheidenen Institut eines der größten und best-eingerichteten seiner Art. Zahlreiche Schüler sind aus ihm hervorgegangen und haben heute angesehene Stellungen in der Technik. Diese und alle jene, denen Gustav Schultz durch seine sorgfältig bearbeiteten Werke das Eindringen in die Geheimnisse des Steinkohlenteers und der Teerfarbstoffe erleichtert hat, vereinigen sich in dem Wunsch, Gustav Schultz möge die Früchte seines arbeits- und erfolgreichen Lebens noch lange in der Frische genießen, die wir an dem immer noch schaffensfreudigen Jubilar beobachten können.

[A. 262.]

Die explosionslose Vereinigung von Chlor und Wasserstoff zu Salzsäure mit Hilfe von Kontaksubstanzen.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN.

Nach Versuchen von Dipl.-Ing. Bergdahl, Dipl.-Ing. Broy und Dipl.-Ing. Karwat.

(Mitteilung aus dem Institut für chemische Technologie der Technischen Hochschule Breslau.)

(Eingeg. 18./11. 1921.)

Die ersten der nachstehend veröffentlichten Versuche sind Anfang 1915 angestellt. Bei der damaligen Marktlage von Chlor und Salzsäure, zu einer Zeit, wo der Deaconprozeß noch Chlor aus Salzsäure lieferte, mußte es fast widersinnig erscheinen, über die Herstellung

Angew. Chemie 1921. Nr. 99.

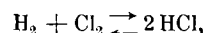
von Salzsäure aus Chlor zu arbeiten. Inzwischen haben sich aber die Verhältnisse in der Chlorindustrie so verschoben, daß heute die Salzsäuregewinnung aus Chlor technisch bereits greifbare Form angenommen hat.

Die nachstehende Untersuchung beleuchtet nur einen der verschiedenen möglichen Wege der Umwandlung von Chlor und Wasserstoff in Salzsäure.

Es ist bekannt, daß ein Gemisch gleicher Volumina Wasserstoff und Chlor im Sonnenlicht sofort unter Feuererscheinung explodiert. Auch durch den elektrischen Funken kann die Explosion ausgelöst werden; schon allein Wärme kann die plötzliche Vereinigung der beiden Gase veranlassen.

Die Umsetzung $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ geht zwar ohne Volumvermehrung, aber mit erheblicher Wärmetönung, nämlich 44000 cal. für 2 Mol HCl

(Thomsen) vor sich. In Wirklichkeit handelt es sich um ein Gleichgewicht:



in welchem mit zunehmender Temperatur ein wachsender Anteil der beiden Gase unverbunden bleibt.

Nach Gay Lussac und Thenard¹⁾ vereinigen sich die Bestandteile des Chlorknallgases schon, wenn man Ziegelsteine, die auf 150° erhitzt sind, oder einen brennenden Körper in das Gemisch bringt oder das Gasgemisch durch ein glühendes Rohr leitet oder einen elektrischen Funken hindurchschlagen läßt. Baumann (D.R.P. 301903) will ein Gasgemisch von Cl und H in molekularen Mengen in der geschlossenen Ansaugekammer eines Explosionsmotors auf Atmosphärendruck zusammendrücken und durch den elektrischen Funken zur Detonation bringen. Dabei soll chlorfreies Salzsäuregas erhalten werden. Freyer und Meyer²⁾ fanden die Entzündungstemperatur freiströmenden Chlorknallgases zu 430–440°, während in geschlossenen Gefäßen die Explosion bereits zwischen 240 und 270° eintrat. Nach Mellor und Russell³⁾ explodiert feuchtes Chlorknallgas im Dunkeln bei 260°, trockenes dagegen soll sich bei 450° zu etwa 80% ohne Explosion vereinigen. Baker, Mellor und Russell stellten ferner fest, daß sich scharf getrocknetes Chlorknallgas auch im Lichte nur langsam vereinigt; ebenso bemerkt H. W. Hofmann⁴⁾: „Die Erfahrung hat gelehrt, daß die Wirkung des Lichtes sicherer erfolgt, wenn das Gasgemisch nicht ganz trocken ist.“ Nach Berthelot⁵⁾ vereinigen sich gleiche Volumina H und Cl bei 150° oder bei gewöhnlicher Temperatur unter Einwirken des elektrischen Funkens, im Kontakt mit Platinschwamm oder Kohle.

Es könnte hiernach scheinen, als ob gerade die Verwendung von Kohle technisch für die Vereinigung der beiden Gase besonders aussichtsreich sei; diese Methode hat aber schwerwiegende Nachteile, nämlich eine große Explosionsgefahr und eine starke Verunreinigung der Salzsäure mit Chlor. Winteler⁶⁾ gibt an, daß Holzkohle eine bedeutende Menge Chlor absorbiert, welches in sehr reaktionsfähiger Form in ihr enthalten ist und auf andere Stoffe, z. B. auf Wasser unter Bildung von Salzsäure und Sauerstoff, einwirkt. „Wird mit Chlor gesättigte Kohle in eine Wasserstoffatmosphäre gebracht, so tritt auch im Dunkeln sofortige Detonation ein.“ Die Detonation erfolgt auch bei gleichzeitigem Auftreffen der beiden Gase auf die Kohle. Diese Erfahrung haben alle Experimentatoren bis jetzt gemacht. Deshalb erscheint es unwahrscheinlich, daß der Vorschlag von H. und W. Pataky (D.R.P. 114219, 1899) zu einem anderen Ergebnis führen kann. Hiernach sollen die Gase auf grobgepulverte Holzkohle geleitet werden, die in Tonrohren in einem Wasserbade am Anfange erwärmt, bei lebhafter Reaktion gekühlt wird.

Knallgasexplosionen treten nach meinen Beobachtungen in jedem Falle ein, wenn, besonders bei höherer Temperatur, lokale Überhitzung oder plötzliche Druckveränderungen, die gar nicht sehr erheblich zu sein brauchen, im Gasgemisch auftreten. Bei der Absorption der Gase in Kohle ist deshalb der Eintritt von Explosionen meiner Ansicht nach überhaupt nicht auszuschließen.

Berthelot und Guntz⁷⁾ ließen Chlor von Holzkohle absorbieren und brachten Wasserstoff dazu; sie beobachteten dabei merkwürdigerweise eine Abkühlung. Diese unwahrscheinliche endothermische Reaktion ist auf eine starke Mitverdampfung von Chlor mit der entstehenden Salzsäure zurückzuführen, wodurch die Absorptions- und Verbindungswärme überdeckt wird.

In anderer Weise hat Lorenz⁸⁾ die Umsetzung von Chlor in Salzsäure versucht, indem er Chlor und Wasserdampf auf Koks oder Holzkohle wirken ließ, was nach der Gleichung: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{C} = 2\text{HCl} + \text{CO}$, oder $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{C} = 4\text{HCl} + \text{CO}_2$ vor sich gehen soll. Naumann und Mudford⁹⁾ fanden, daß fast ausschließlich die letztgenannte Umsetzung eintritt.

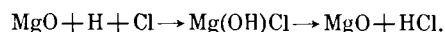
Mein Gedankengang zur Auffindung eines Weges für die gefahrlose Vereinigung von Chlor und Wasserstoff zu Salzsäure war ein anderer. Es ist bekannt, daß Magnesiumchlorid beim Erhitzen mit Wasserdampf Salzsäure abspaltet, ebenso ist auch bekannt, daß Magnesiumoxyd durch Salzsäure in Magnesiumchlorid verwandelt wird. Es handelt sich dabei um die umkehrbare Reaktion



Unter 505° tritt dabei als Zwischenstufe noch das Magnesiumchlorhydrat $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ auf¹⁰⁾. Eine ähnliche umkehrbare Reaktion besteht zwischen Magnesiumchlorid und Sauerstoff oder zwischen Magnesiumoxyd und Chlor¹¹⁾



Es war also vielleicht möglich, daß $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ oder MgO oder Gemische von beiden sich bei höherer Temperatur als Kontaktsubstanzen betätigen könnten, um die Vereinigung von Cl und H etwa in folgender Weise zu vermitteln:



Da nun Calciumchlorid sich in vielen Fällen¹²⁾ ganz ähnlich verhält wie MgCl_2 , so stand zu vermuten, daß auch dieses oder das Chlorhydrat, eventuell auch andere Chloride für den gleichen Zweck verwendbar sein würden, was sich auch bestätigte.

Einen ähnlichen Gedanken hat auch schon Hoppe, wenn auch in anderer Weise, in seinem D.R.P. 166598 (1903) verfolgt. Er bringt das Gemisch der beiden Gase „in feuchtem Zustande mit durch Wasser in der Wärme zersetzlichen Metallchloriden“ in Wechselwirkung, „im besonderen Chloraluminium, Chlorzink, Chlorzinn“. Er arbeitet mit konzentrierten Lösungen der genannten Chloride. „Im allgemeinen geben Temperaturen von 100° C gute Resultate, bei einigen Chloriden ist eine höhere Temperatur anzuwenden, bei Zinnchlorid ... eine tiefere“, „die Abspaltung oder das Überdestillieren der Säure ist mit einer Abgabe oder Überdestillieren von Wasser verbunden“. Als Beispiel ist angegeben: durch 150 ccm Aluminiumchloridlösung vom spez. Gewicht 1,33–1,35, die auf 120–130° erhitzt ist, wird Chlor und Wasserstoff hindurchgesaugt, warmes Wasser zugegeben, um die abdestillierte Wassermenge zu ergänzen und das Destillat aufgefangen. Es wurden 62,5% des angewandten Chlors in Salzsäure umgewandelt, „das überschüssige Chlor kann man in beliebiger Weise verwerten.“

Der von mir eingeschlagene Weg zur Überführung von Chlor und Wasserstoff in Salzsäure unterscheidet sich von Hoppes Verfahren ganz wesentlich. Es kommen nämlich keine konzentrierten Lösungen, sondern feste Substanzen zur Verwendung und zwar hauptsächlich Chloride oder Oxychloride von Magnesium und Calcium; weiter wird die Umsetzung bei wesentlich höheren Temperaturen, bei etwa 350–400°, vorgenommen. Die Umsetzung des Chlorwasserstoffgemisches zu Salzsäure ist hierbei eine vollständige.

Nachstehend sind zunächst einige Versuche mitgeteilt, welche feststellen sollten, wie weit die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff in den von Hoppe vorgeschlagenen konzentrierten Salzlösungen wirklich vor sich geht. Diese Versuche sind von Dipl.-Ing. B. Bergdahl ausgeführt.

I.

Versuche mit konzentrierten wässrigen Lösungen.

Die Versuchsanordnung.

Die Verwendung von Gasen aus Stahlflaschen scheiterte daran, daß eine genaue Abmessung des Chlors unmöglich war, weil es keine geeignete Sperrflüssigkeit für Chlor gibt; selbst eine gesättigte Kochsalzlösung nahm nach 48stündiger Sättigung immer noch Chlor auf. Es wurde deshalb Chlor und Wasserstoff durch Elektrolyse von konzentrierter Salzsäure erzeugt, und zwar wurde, um eine schnellere Sättigung des Anolyten mit Chlor zu erreichen, die für den Anodenraum bestimmte Salzsäure vorher schon im Scheidetrichter mit Chlor möglichst gesättigt. Salzsäure, die zum Zwecke der Herabsetzung der Chlorabsorption mit anderen Salzen versetzt ist, liefert bei der Elektrolyse kein reines Chlorgas, wie Öttel¹³⁾ festgestellt hat; hierfür kommt nur Salzsäure höherer Konzentration in Frage. Nach Winteler¹⁴⁾ „ist bekannt, daß bei der Elektrolyse konzentrierter Salzsäure reines Chlor entsteht. Erst bei einem Salzsäuregehalte von unter 10% wird das Chlor mit Sauerstoff und Kohlensäure verunreinigt“. Es wurde deshalb bei nachstehenden Versuchen eine konzentrierte Salzsäure elektrolisiert und zwar mit Acheson-Graphit-Elektroden, die sich sehr gut hielten.

Je nach der angewandten Stromstärke konnten die Gas Mengen in beliebigen Grenzen variiert werden. 1 Amp. zerlegt in der Stunde 1,3659 g Salzsäure; 1 l Chlorwasserstoff wiegt unter Normalbedingungen 1,6407 g, demnach liefert eine Stromstärke von 1,207 Amp. in der Stunde je 0,5 l Chlor und Wasserstoff, also 1 l Chlorknallgas.

Apparatur.

Die Zersetzung der Salzsäure geschah in einer aus zwei halben Flaschen bestehenden, zusammenschraubbaren Zelle, in welcher ein Tondiaphragma den Kathodenraum vom Anodenraum trennte. Ersterer war mit starker Salzsäure ziemlich vollständig gefüllt, der Anodenraum mit der mit Chlor vorher gesättigten Säure. Nachdem die Gasentwicklung an beiden Elektroden gleichmäßig geworden war, wurden die Gase für den Versuch verwendet. Sie traten zunächst in eine kleine mit Schwefelsäure beschickte Waschflasche und von hier in das zylindrische Reaktionsgefäß, welches 150 ccm der betreffenden konzentrierten Salzlösung enthielt. Das Reaktionsgefäß war lichtdicht in einen Blehtopf eingebaut, in welchem sich als Heizbad eine konzentrierte Chlorkaliumlösung befand; alle Glasverbindungen bestanden aus braunem Glas. Um das Abdestillieren der Lösungsmittel möglichst zu verhindern, war ein Rückflußkühler aufgesetzt, aus welchem die Gase in eine mit

¹⁾ Gmelin-Kraut, Bd. 1, II, S. 77.

²⁾ Z. f. phys. Chem. 1893, Bd. 11, S. 28.

³⁾ J. chem. Soc. 1902, Bd. 81, S. 1272.

⁴⁾ Einleitung in d. moderne Chemie 1877, S. 57.

⁵⁾ Compt. rend., Bd. 99, S. 7.

⁶⁾ Z. f. Elektrochem. 1888/89, S. 10.

⁷⁾ Compt. rend., Bd. 99, S. 7.

⁸⁾ Z. f. anorg. Chem. 1895, Bd. 10, S. 74.

⁹⁾ Z. f. angew. Chem. 1897, S. 197.

¹⁰⁾ Moldenbauer, Z. f. anorg. Chem. 1906, Bd. 51, S. 369.

¹¹⁾ Haber und seine Schüler, Z. f. anorg. Chem., Bd. 41, S. 407; Bd. 51, S. 336; Bd. 52: S. 127.

¹²⁾ Neumann und Draibach, Zeitschr. f. angewandte Chem. 1918, S. 313 und 326.

¹³⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 1895, S. 57.

¹⁴⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 1898/99, S. 14.

Eis gekühlte Waschflasche und zwei Zehnkugelhöhre gingen, die mit Kalilauge gefüllt waren. Die Gase wurden mit schwachem Unterdruck durch die Apparatur gesaugt. Um den eintretenden Gasen eine möglichst große Berührungsfläche zu bieten, war das zu einer feinen Spitze ausgezogene Gaszuleitungsrohr bis auf den Boden des Reaktionsgefäßes geführt und dieses mit Glaskugeln gefüllt.

Untersuchungsmethode.

In die Vorlagen tritt ein Gemisch von Chlor, Wasserstoff und Chlorwasserstoff, letzteres bildet mit der Lauge Chlorid, das freie Chlor Hypochlorit und ebenfalls Chlorid. Die Kühlung der Waschflasche sollte die Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat verhindern, was auch erreicht wurde. Nach der Beendigung des Versuches wurde die Lauge im Meßkolben zum Liter aufgefüllt, 20 ccm davon zur Bestimmung des freien Chlors mit n/10 As_2O_3 im Überschuß versetzt und mit n/10 Jod zurücktitriert. Zur Bestimmung des Gesamtchlors wurden 20 ccm zur Zerstörung des Hypochlorits mit Ferrosulfat erhitzt, das überschüssige Eisenoxydul mit verdünnter Salpetersäure oxydiert, das Gesamtchlorid mit überschüssigem n/10 AgNO_3 gefällt und der Silberüberschuß mit Rhodanion zu fälscht.

Da die Reaktionslösung je nach der Temperatur Chlorwasserstoffgas absorbiert, oder umgekehrt bei höherer Temperatur selbst Salzsäure abspaltet, so mußte auch der Chloridgehalt im Reaktionsgefäß vor und nach dem Versuche bestimmt werden, was zuerst einige Schwierigkeiten machte, da das Abpipettieren dieser sirupösen Lösungen ganz ungenau ausfiel. Durch Verwendung eines kleinen Pyknometers wurde die Schwierigkeit behoben. Im Reaktionsgefäß wurde auch freies Chlor angetroffen, aber nur dann, wenn bei den Versuchen Temperaturen von unter 100° zur Anwendung kamen.

A. Versuche mit Aluminiumchloridlösungen.

In der Patentschrift von Hoppe ist als Beispiel eine konzentrierte gesättigte Aluminiumchloridlösung vom spez. Gewicht 1,332 angegeben. Eine solche Lösung enthält etwa 40% AlCl_3 . Die ersten Versuche wurden mit einer solchen Lösung bei 130° ausgeführt.

Einfluß der Gasgeschwindigkeit.

Um einen Anhalt über die Wirksamkeit der katalysierenden Flüssigkeit zu bekommen, wurde die Gasgeschwindigkeit von 0,25–2 l in der Stunde variiert. Die Ergebnisse finden sich in nachstehender Übersicht.

Spez. Gew. d. Lösung	H + Cl in der Stunde	Temp.	Dauer	Angew. Cl	Gefund. freies Cl	In HCl umgesetzt	Umsetzung in %
1,332	0,25 l	130°	1 Std.	0,5017	0,1507	0,3510	69,96
1,332	0,50 l	130°	1 "	0,8024	0,2748	0,5276	65,76
1,332	0,80 l	130°	1 "	1,3133	0,5727	0,7406	56,39
1,332	1,00 l	130°	1 "	1,6455	0,7411	0,9034	54,95
1,332	1,50 l	130°	1 "	2,3007	1,5691	0,7316	31,81
1,332	2,00 l	130°	1 "	3,2212	2,7038	0,5174	15,75

Die Versuche zeigen, daß auch bei den geringsten Gasgeschwindigkeiten von 0,25 l in der Stunde die Umsetzung 70% nicht übersteigt; sie nimmt mit größerer Gasgeschwindigkeit ab und fällt bei einem Durchgang von 2 l/st bis auf rund 16% herunter. Auch im besten Falle bleibt also rund ein Drittel des Chlors unverbunden.

Einfluß der Konzentration der Lösung.

Die nachstehenden Versuche wurden bei 120 – 130° mit Gasgeschwindigkeiten von 0,5 l/st durchgeführt, die Konzentrationen wechselten von 20–40%.

Konzentration AlCl_3	Spez. Gew.	Temp.	Dauer	Gasmenge	Angew. Cl	Gefund. freies Cl	In HCl umgesetzt	Umsetzung in %
20 %	1,154	120°	1 Std.	0,5 l	0,8856	0,7535	0,3204	14,82
30 %	1,242	120°	1 "	0,5 l	0,7794	0,5851	0,1943	24,91
40 %	1,341	130°	1 "	0,5 l	0,8024	0,2748	0,5276	65,76
100 % fest		120°	1 "	0,5 l	0,7900	0,4078	0,3822	48,37

Die konzentrierteste Lösung gibt die beste Ausbeute; diese fällt mit Abnahme der Salzkonzentration. Ein Versuch mit trockenem, wasserfreiem Aluminiumchlorid gab aber keineswegs eine bessere Umsetzung als die konzentrierteste Lösung, sondern die Umsetzung erreichte noch nicht 50%. Dieser Versuch deutet schon darauf hin, daß wahrscheinlich die Gegenwart von Wasser eine Rolle spielt.

Einfluß der Temperatur.

Die Versuche erstrecken sich über Temperaturen von 18 bis 160° und sind mit Gasmenen von 0,5 l und 1,5 l/st ausgeführt.

Konzentration AlCl_3	Temp.	Dauer	Gasmenge	Angew. Cl	Gefund. freies Cl	In HCl umgesetzt	Umsetzung in %
40 %	18°	1 Std.	0,5 l	0,8220	0,5315	0,2904	35,33
40 %	100°	1 "	0,5 l	0,8138	0,3546	0,4592	56,42
40 %	130°	1 "	0,5 l	0,8024	0,2748	0,5276	65,76
40 %	150°	1 "	0,5 l	0,7843	0,2305	0,5588	70,79
40 %	164°	1 "	0,5 l	0,8244	0,2659	0,5585	67,74
40 %	18°	1 "	1,5 l	2,2784	1,8883	0,3901	17,12
40 %	100°	1 "	1,5 l	2,2784	1,5789	0,6995	30,70
40 %	130°	1 "	1,5 l	2,3007	1,5691	0,7316	31,81

Bei Zimmertemperatur und bei 100° sind die Umsetzungen recht unvollkommen, ganz besonders bei den größeren Gasgeschwindigkeiten. Die beste Umsetzung wurde bei rund 150° erreicht, sie überstieg aber auch nicht 70%. Die von Hoppe angegebene Temperatur von 130° erscheint tatsächlich als die zweckmäßigste, denn bei höheren Temperaturen wird die Umsetzung nicht mehr sehr viel besser, dagegen nehmen die Unannehmlichkeiten, verursacht durch das Überdestillieren von Lösungsmitteln und Abspaltung von Salzsäure, stark zu. Das Kurvenblatt 1 bringt die Ergebnisse graphisch zur Anschauung.

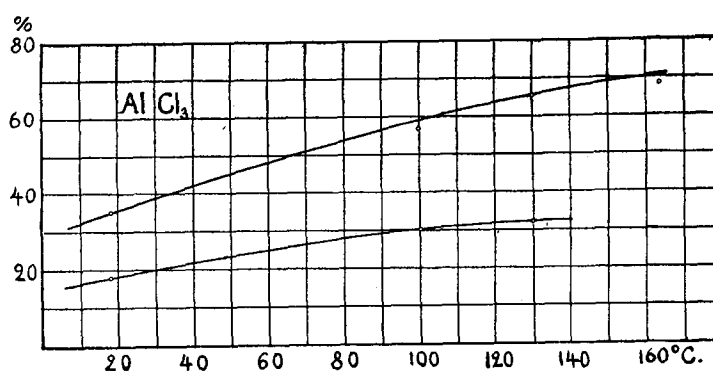


Fig. 1. Umsetzung durch Aluminiumchloridlösung.

Hoppe hat in seinem Patent auch noch als geeignete Katalysatoren Zinkchlorid- und Zinnchloridlösungen genannt. Wegen der niedrigen Verflüchtigungstemperatur des Zinnchlorids wurde von Versuchen hiermit abgesehen, dagegen wurden einige Versuche mit Chlorzinklösungen angestellt.

B. Versuche mit Zinkchloridlösungen.

Es kamen ganz konzentrierte Lösungen mit 60% Chlorzink zur Verwendung, die Gasgeschwindigkeit betrug 0,5 l/st.

Konzentration ZnCl_2	Spez. Gew.	Temp.	Dauer	Gasmenge	Angew. Cl	Gefund. freies Cl	In HCl umgesetzt	Umsetzung in %
60 %	1,736	100°	1 Std.	0,5 l	0,9057	0,6737	0,2320	25,61
60 %	1,736	120°	1 "	0,5 l	0,8286	0,5142	0,3144	37,94
60 %	1,736	140°	1 "	0,5 l	0,9194	0,4964	0,4250	46,22

Die Ergebnisse mit Zinkchlorid bleiben hinter denen mit Aluminiumchlorid stark zurück, die Kurve steigt aber etwas steiler an.

In ähnlicher Weise wurden noch einige Versuche mit Magnesiumchlorid ausgeführt.

C. Versuche mit Magnesiumchloridlösungen.

Die Lösungen hatten einen Gehalt von 35% MgCl_2 , auch hierbei wurden Gasgeschwindigkeiten von nur 0,5 l/st verwandt.

Konzentration MgCl_2	Spez. Gew.	Temp.	Dauer	Gasmenge	Angew. Cl	Gefund. freies Cl	In HCl umgesetzt	Umsetzung in %
35 %	1,332	100°	1 Std.	0,5 l	0,9156	0,6471	0,2685	29,31
35 %	1,332	120°	1 "	0,5 l	0,8975	0,5053	0,3922	43,69
35 %	1,332	150°	1 "	0,5 l	0,8422	0,3723	0,4598	55,80

Die Umwandlung in konzentrierter Magnesiumchloridlösung bleibt ebenfalls hinter der Wirkung des Aluminiumchlorids zurück, sie ist aber etwas besser wie die mit Zinkchloridlösung. Der Verlauf der Umsetzung bei verschiedenen Temperaturen in ZnCl_2 - und MgCl_2 -Lösungen ist im Diagramm 2 graphisch wiedergegeben.

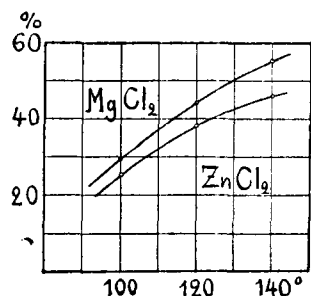


Fig. 2. Umsetzung in Magnesiumchlorid und Zinkchloridlösungen.

Wässrige Lösungen von Chloriden geben also in der von Hoppe vorgeschlagenen Weise innerhalb der praktisch angängigen Temperaturgrenzen niemals eine vollständige Umsetzung von Chlorknallgas in Salzsäure, bestenfalls konnte rund $\frac{2}{3}$ des angewandten Chlors umgewandelt werden.

II.]

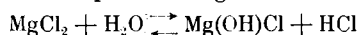
Versuche bei höherer Temperatur mit festen Kontaktsubstanzen. (Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Aluminiumchlorid.)

Die Kontaktsubstanzen.

Chlormagnesium bildet eine ganze Reihe Hydrate. Bis 182° ist $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ stabil, dieses wandelt sich dann in das Dihydrat um, dessen obere Existenzgrenze sich nicht mehr feststellen läßt, da sich unter Abspaltung von Salzsäure basisches Salz bildet. Moldenhauer untersuchte das mit den festen Phasen im Gleichgewicht befindliche Verhältnis von HCl zu H_2O bei der Einwirkung von Wasserdampf auf MgCl_2 bei verschiedenen Temperaturen und fand:

Temp.	HCl Vol. %	H ₂ O Vol. %
183°	0,8	99,2
200°	1,7	98,3
213°	7,9	92,1
250°	21,0	79,0
300°	66,5	33,5
350°	69,4	30,6

Diese Zahlen entsprechen, vielleicht mit Ausnahme der letzten, nicht der wirklichen Gleichgewichtszusammensetzung; sie zeigen aber das starke Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. die zunehmende Abspaltung von Salzsäure mit steigender Temperatur. Moldenhauer hat weiter festgestellt, daß bis zu 505° die Umsetzung von MgCl_2 mit Wasserdampf nach folgender Formel verläuft:



und zwar mit erheblicher positiver Wärmetönung, und daß die Weiterersetzung des Mg(OH)Cl erst oberhalb 505° erfolgt.

Chlorcalcium bildet ebenfalls eine ganze Reihe Hydrate. Bis $175,5^\circ$ ist das Dihydrat $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beständig, bis 260° das Monohydrat $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, darüber nur das wasserfreie Salz. Bei der Entwässerung geht aber auch schon ein wenig Salzsäure fort. Wasserdampf zersetzt Chlorcalcium ähnlich wie Chlormagnesium, aber schwieriger (Kuhnheim), auch hierbei erfolgt die Zersetzung schnell, bis die Hälfte zersetzt ist, dann verlangsamt sich die Reaktion.

Aluminiumchlorid kommt als wasserfreies Salz AlCl_3 vor, bildet aber auch das gewässerte Salz $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Beim Erhitzen verliert letzteres Salz nicht nur Wasser, sondern über 130° auch Salzsäure, zurück bleibt schließlich nur Tonerde Al_2O_3 . Das wasserfreie Salz wird durch Wasserdampf ebenfalls leicht zersetzt unter Bildung von Salzsäure und Tonerdehydrat Al(OH)_3 .

Hiernach ist voraussehen, daß MgCl_2 und CaCl_2 , die bei höherer Temperatur Chlorhydrate als Zwischenstufe bilden, sich besser für vorliegenden Zweck eignen werden, wie AlCl_3 , welches direkt in Hydroxyd und HCl zerfällt. Umgekehrt wird in wässriger Lösung AlCl_3 besser wirken wie MgCl_2 , weil AlCl_3 in wässriger Lösung durch Hydrolyse beträchtlich gespalten ist. Das zeigen auch die vorher angegebenen Versuche.

Für die Versuche wurden Quarzstückchen mit einer konzentrierten Lösung der betreffenden Salze überzogen und bei 120° getrocknet. Von der Verwendung von Binstein und Glas wurde abgesehen, da MgCl_2 und CaCl_2 bei hohen Temperaturen Silikate leicht aufschließen (Neumann und Draisbach l. c.). Es wurde ein ganz weißer Quarz auf gleiche Korngröße gebracht und die Stückchen zur Entfernung eventueller Spuren von Eisen mit Königswasser ausgekocht. Die mit der Salzmasse bedeckten Körner wurden in ein pipettenartiges Gefäß aus Quarz gefüllt, dessen bauchiger Teil 13 cm lang und etwa 3 cm weit war und an den sich an beiden Seiten dünne, etwa 28 cm lange Quarzrohre anschlossen. Diese Quarzpipetten waren zusammen mit einem mit Stickstoff gefüllten Quarzthermometer in einem 60 cm langen Heraeusofen eingebaut. Bei Beginn der Versuche gaben die Salze beim Überleiten von Chlor und Wasserstoff natürlich zunächst Wasser und Salzsäure ab, bis sich ein stationärer Zustand, d. h. eine bestimmte Zusammensetzung der Chlorhydrate eingestellt hat. Bei späteren Versuchen wurde gleich von vornherein das Salz in den Pipetten unter Überleiten

von feuchtem Chlorknallgas auf 400° erhitzt, und mit dem so hergestellten Chlorhydrat wurden dann die Versuche bei den verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Das Gasgemisch.

Um ein Gasgemisch aus genau gleichen Volumteilen H und Cl zu erhalten, wurde zunächst, wie früher angegeben, starke Salzsäure durch Elektrolyse zersetzt und zwar in der aus zwei Glasflaschen und dem Tondiaphragma bestehenden Zelle. Vom Kathodenraum wie vom Anodenraum ging je ein braunes Glasrohr, das zu einer feinen Spitze ausgezogen war, in eine kleine, braune, mit Wasser beschickte sogenannte Mischflasche, die von Sand umgeben in eine Blechbüchse eingebaut war. Bei eventuellen Explosionen konnte die Entzündung höchstens bis hierher zurückschlagen. Später wurde die Entwicklung der beiden Gase in getrennten Zellen vorgenommen. Auf eine Anzahl gut gelungener Versuche folgte nämlich eine ganze Anzahl Fehlversuche. Die Ursache hierfür wurde in einer Veränderung der Kontaktsubstanz gesucht, was aber ein Irrtum war; es stellte sich schließlich heraus, daß das Gasgemisch nicht die richtige Zusammensetzung hatte, d. h. es fehlte Wasserstoff. Die starke Salzsäure griff nach kurzer Zeit das Diaphragma an, die Poren wurden größer, es diffundierte Chlor in den Kathodenraum und vernichtete an der Kathode einen Teil des Wasserstoffs im Moment des Entstehens. Es wurde deshalb von da ab die Salzsäurezelle nur zur Entwicklung des Chlorgases benutzt und der Wasserstoff aus einer anderen mit Natronlauge beschickten Zelle entnommen, die hinter der ersten Zelle in denselben Stromkreis geschaltet war. Von da ab traten keine Störungen mehr ein.

Die sonstige Apparatur.

Das Chlorknallgasgemisch trat aus der Mischflasche durch ein braunes Glasrohr in die im Heraeusofen liegende Quarzpipette und von da nach eingetretener Umsetzung in ein mit 5%iger NaOH beschicktes Zehnkugelrohr. Um Druckschwankungen in der Apparatur möglichst auszuschließen, waren mehrere Vorsichtsmaßregeln notwendig. Auftretende Explosionen sind nämlich in erster Linie immer auf Druckänderungen zurückzuführen. Das Hauptaugenmerk richtete sich bei der Apparatur deshalb darauf, jede Druckänderung während des Versuches zu erkennen und zu vermeiden, was, namentlich beim Umschalten des Gasstromes auf das andere Absorptionsgefäß zwischen der Vorperiode und dem eigentlichen Versuche nicht ganz einfach war.

Zuerst wurde versucht, mit einer an der Hauswasserleitung hängenden Saugpumpe den Gasstrom gleichmäßig durch die Apparatur zu saugen; das erwies sich als unmöglich; es wurde deshalb eine besondere Überlaufeinrichtung mit 5 m Wasserfallhöhe gebaut, die dem gewünschten Zwecke entsprach. Die Wasserstrahlpumpe darf nämlich nur gerade so viel Unterdruck erzeugen, daß das entwickelte Chlorknallgas mit Atmosphärendruck durch die Apparatur in das Zehnkugelrohr tritt. Da der Anolyt mit Chlor gesättigt ist, ebenso das Sperrwasser der Mischflasche mit Chlor und Salzsäure, so geben diese Flüssigkeiten bei eintretendem Unterdruck von sich aus Chlor ab, umgekehrt absorbieren sie bei Überdruck wieder Chlor, in jedem Falle wird das Molekularverhältnis der beiden Gase im Gasstrom gestört. Weiter wurde zwischen Mischflasche und Pipette und ebenso zwischen Pipette und Zehnkugelrohr durch ein T-Stück ein Manometer eingeschaltet, welches mit gefärbtem Wasser, bedeckt mit 1–2 Tropfen Paraffinöl zum Schutze gegen Chlor und Salzsäure, gefüllt war. Hierdurch konnten jederzeit die Druckverhältnisse vor, in und hinter der Kontaktpipette beobachtet werden; auch kleine, einfache Druckausgleicher waren eingeschaltet. Bei einiger Übung konnten aber die Druckausgleicher und das eine Manometer zwischen Pipette und Zehnkugelrohr weggelassen werden, zumal letzteres noch dadurch un bequem wurde, daß sich in den Zuleitungsrohren Wasserdampf kondensierte, der Salzsäure aus dem Gasstrom aufnimmt, die dann im Zehnkugelrohr fehlt. Auch verlangt die Wasserdampfkondensation in dem Rohrstück zwischen Ofenende und Zehnkugelrohr besondere Aufmerksamkeit. Zur Vermeidung dieser Kondensation wurde die Kontaktpipette so in den Ofen eingebaut, daß das Quarzrohr nur ganz wenig auf der Ausgangsseite aus dem Ofen herausragte. Hieran schloß sich, wie Abb. 3 schematisch zeigt, ein Vierwegehahn mit vier

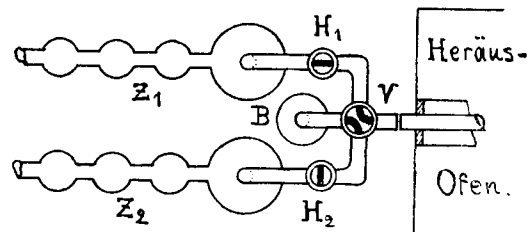


Fig. 3. Apparatskizze.

Kapillaren, dessen Verbindungsarm nach der Pipette hin kurz hinter dem Glashahn abgeschnitten war. Der gegenüberliegende Arm war senkrecht nach unten abgelenkt und tauchte in ein Wassergefäß; die Seitenarme waren mit je einem Zehnkugelrohr verbunden, deren Schliffansätze Glashähne trugen.

Beschreibung eines Versuches.

Das Zehnkugelhrohr Z_1 und Z_2 wurde mit je 120 ccm Natronlauge beschickt und zwar das für den eigentlichen Versuch bestimmte Zehnkugelhrohr Z_2 mit einer 5%igen Natronlauge, das andere mit einer wesentlich stärkeren. Die beiden Enden der Zehnkugelhrohre sind durch ein T-Stück verbunden, welches zur Saugleitung führt. Man setzt die Saugleitung in Tätigkeit, hebt die Glashähne H_1 und H_2 heraus und saugt die Natronlauge in die Kugeln und zwar so, daß das Flüssigkeitsniveau in Z_1 und Z_2 gleich hoch steht. Jetzt schickt man den elektrischen Strom durch die Salzsäurezelle und sättigt zunächst den Anolyten mit Chlor, bis die Gasentwicklung an beiden Kohlenelektroden eine ganz gleiche ist, was bei Anwendung von 1,2 Amp. in etwa einer halben Stunde erreicht ist. Beim Einschalten des Stromes stellt man den Vierwegehahn V so, wie es die beistehende Skizze zeigt, nämlich, daß das Gas von der Pipette nach dem Zehnkugelhrohr Z_1 strömt. Da bei dieser Hahnstellung von V gleichzeitig durch den Saugzug Wasser aus dem Becherglas B nach dem Zehnkugelhrohr Z_2 gesaugt würde, so setzt man den Hahn H_2 ein und schließt ihn. Man leitet nun solange das Gas nach dem Zehnkugelhrohr Z_1 , bis die Ofentemperatur mindestens eine Viertelstunde lang ganz konstant geblieben ist, und zwar, nachdem bereits vorher die Luft aus der Apparatur herausgedrängt und der Anolyt und das Sperrwasser mit Chlor gesättigt waren. Ist das alles in Ordnung, so schaltet man in den Stromkreis durch einen Umschalter ein Coulometer ein, dreht den Vierwegehahn V um 90° , wodurch der Gasstrom jetzt nach dem Zehnkugelhrohr Z_2 geleitet wird, öffnet Hahn H_2 und nimmt H_1 heraus. Der Versuch wurde jedesmal eine halbe Stunde in Gang gelassen. Nach dieser Zeit wird der Strom abgestellt, der Vierwegehahn V wieder in die in der Skizze angegebene Stellung zurückgebracht, wodurch das Gas jetzt nicht mehr nach Z_2 sondern wieder nach dem Zehnkugelhrohr Z_1 strömt, nachdem Hahn H_1 eingesetzt und in die entsprechende Stellung gebracht ist. Jetzt schließt man aber den Hahn H_2 nicht sofort, sondern läßt aus dem Becherglas B eine Zeitlang Wasser ansaugen, welches die Rohrstücke vom Vierwegehahn V aus bis zum Zehnkugelhrohr Z_2 ausspült und das darin kondensierte salzsäurehaltige Wasser in das Zehnkugelhrohr Z_2 überführt. Vor dem Vierwegehahn V kondensiert sich kein Wasser, da die Gase den Vierwegehahn noch genügend warm durchstreichen. Bei geringer Salzsäurebildung in der Pipette erscheint bald der bauchige Teil des Zehnkugelhrohres durch Chlor grünlich-gelb gefärbt; ist aber der Umsatz zu Salzsäure sehr bedeutend, so sieht man sofort weiße Nebel nach den Kugeln strömen, und die Absorption durch die Natronlauge kann so heftig erfolgen, daß die Flüssigkeit so rasch in die große Kugel zurückgesaugt wird, daß Natronlauge aus dem andern Zehnkugelhrohr Z_1 durch das T-Stück herausgesaugt wird, wenn man nicht durch einen Quetschhahn am T-Stück die Verbindung der beiden Kugelhrohre reguliert.

Die Bestimmung der Umsetzung geschah in ganz ähnlicher Weise wie bei den früheren Versuchen mit den wässrigen Lösungen angegeben ist. Im vorliegenden Falle wurde der Inhalt des Zehnkugelhrohres Z_2 in einen Meßkolben gespült und auf 500 ccm aufgefüllt und hiervon 50 ccm zur Bestimmung des freien Chlors mit $n/10$ As_2O_3 im Überschuß versetzt, mit $n/10$ Jod zurücktitriert. Zur Bestimmung des Gesamtchlors wurden 25 ccm abgemessen, mit Ferrosulfatlösung und verdünnter Schwefelsäure erwärmt, mit $n/10$ $AgNO_3$ im Überschuß versetzt und mit $n/10$ Rhodanion zurücktitriert.

Zur besseren Kontrolle des Versuches war das Coulometer eingeschaltet; aus der abgeschiedenen Kupfermenge konnte die Chlormenge, die entwickelt wurde, bestimmt werden; sie wurde jedesmal mit der titrierten Gesamtchlormenge verglichen, um festzustellen, ob die Apparatur in Ordnung war. Die aus der Kupferabscheidung berechneten Chlorzahlen sind in nachstehenden Tabellen nicht mit aufgeführt, da nur einwandfreie Versuche in die Tabellen aufgenommen wurden.

Die Versuchsergebnisse.

Die nachstehenden Versuche sind mit Ausnahme der zuletzt angeführten von Herrn Dipl.-Ing. Julius Broy ausgeführt worden.

A. Chlormagnesium als Kontaksubstanz.

Die Dauer jedes der nachfolgenden Versuche betrug eine halbe Stunde. Bei der ersten Versuchsreihe wurde ein Strom von 1,2 Amp. durch die Salzsäure geschickt, es wurde also in einer Stunde 1 l Chlorknallgas, in einer halben Stunde also $\frac{1}{2}$ l, entwickelt und durch die Pipette geschickt. Das Gas aus der Elektrolysenzelle durchstrich die Mischflasche und belud sich dort mit soviel Wasserdampf als es der Sättigung bei der entsprechenden Mischflaschentemperatur entsprach.

Stromstärke Amp.	Temp. Misch- flasche	Ofen- temp.	titr. Gesamt-Cl g	titr. freies Cl g	Cl in HCl umgesetzt g	Umset- zung in %
1,2	20°	252°	0,7280	0,6043	0,1237	17,0
1,2	18°	302,5°	0,7690	0,1793	0,5897	76,7
1,2	19°	350,5°	0,7725	0,0545	0,7180	93,0
1,2	17°	400,5°	0,8050	0,0583	0,7467	92,8

Die Umwandlung in Salzsäure betrug selbst bei 400° nur 93%. Zeichnet man die Ergebnisse der Versuche graphisch auf, so erhält man beistehende Kurve (Abb. 4). Die Kurve steigt erst langsam an,

über 240° wird die Umsetzung aber recht lebhaft, über 350° flacht dann die Kurve so weit ab, daß auch bei höheren Temperaturen auf höhere Ausbeuten nicht mehr zu rechnen ist.

Da die Unvollständigkeit der Umsetzung möglicherweise in dem

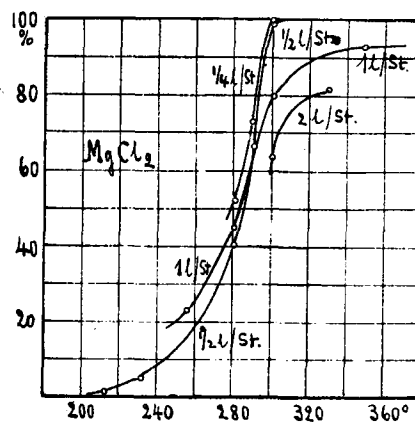


Fig. 4. Umsetzung mit festem Magnesiumchlorid bei verschiedenen Gasgeschwindigkeiten.

Zustande der Kontaksubstanz liegen konnte, so wurde von jetzt ab das Chlormagnesium vor den Versuchen im Chlorknallgasstrom auf 400° erhitzt und dann erst in diesem Zustande als Kontaksubstanz verwendet. Damit wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Stromstärke Amp.	Temp. Misch- flasche	Ofen- temp.	titr. Gesamt-Cl g	titr. freies Cl g	Cl in HCl umgesetzt g	Umset- zung in %
1,2	17°	205°	0,8290	0,8120	0,070	2,0
1,2	20°	255°	0,8365	0,6455	0,1910	22,7
1,2	19°	275°	0,8470	0,5155	0,3315	39,0
1,2	20°	280,5°	0,7900	0,4368	0,3532	44,8
1,2	17°	300°	0,7910	0,1610	0,6300	79,7
1,2	16°	303°	0,7975	0,1667	0,6408	80,4
1,2	17°	350,5°	0,8150	0,0745	0,7405	91,5
1,2	17°	400,5°	0,8085	0,0439	0,7646	94,4

Die Versuchsergebnisse dieser Reihe decken sich fast ganz genau mit denen der vorigen Reihe; bei der graphischen Aufzeichnung fallen die jetzt erhaltenen Punkte genau mit der vorigen Kurve zusammen. Auch mit der vorher ausgeglühten Substanz wurde also keine vollständige Umsetzung erzielt, bestenfalls wurden wieder 94% erhalten.

Der Grund für die Unvollständigkeit der Umsetzung konnte nun nur noch darin liegen, daß die Kontaksubstanz sehr träge arbeitet, daß also die Strömungsgeschwindigkeit der Gase zu groß gewählt war. Es wurden deshalb unter denselben Bedingungen Versuche bei 300° ausgeführt, die mit vier verschiedenen Gasgeschwindigkeiten, von $\frac{1}{4}$ l bis 2 l Knallgas pro Stunde durchgeführt wurden.

Stromstärke Amp.	Temp. Misch- flasche	Ofen- temp.	titr. Gesamt-Cl g	titr. freies Cl g	Cl in HCl umgesetzt g	Umset- zung in %
2,4	17°	300°	1,7620	0,6380	0,1240	63,8
1,2	17°	300°	0,7910	0,1610	0,6300	79,7
0,6	16°	300°	0,3420	0,0425	0,2995	98,8
0,3	16°	300°	0,1622	0,0000	0,1622	100,0

Die Endergebnisse zeigen, daß bei 300° die Vollständigkeit der Umsetzung mit Zunahme der Gasgeschwindigkeit immer schlechter wird und daß nur bei kleinen Gasgeschwindigkeiten, nämlich $\frac{1}{2}$ l Chlorknallgas in der Stunde etwa 99% und erst mit $\frac{1}{4}$ l/st vollständige Umsetzung erreicht wird. Da die Kurve bei den kleinen Gasgeschwindigkeiten sich stark abflacht, so ist anzunehmen, daß bei den Temperaturen unter 280° der Einfluß der Gasgeschwindigkeiten auf die Ausbeute an Salzsäure keine große Rolle spielen wird. Die folgende Versuchsreihe mit einer Gasgeschwindigkeit von $\frac{1}{2}$ l Chlorknallgas in der Stunde bestätigt das.

Stromstärke Amp.	Temp. Misch- flasche	Ofen- temp.	titr. Gesamt-Cl g	titr. freies Cl g	Cl in HCl umgesetzt g	Umset- zung in %
0,6	19°	212°	0,4205	0,4180	0,0025	0,6
0,6	17°	232°	0,3670	0,3500	0,0170	4,7
0,6	17°	280°	0,3795	0,2253	0,1542	40,7
0,6	17°	290°	0,3200	0,1063	0,2137	66,7
0,6	16°	300°	0,3420	0,0425	0,2995	98,8

Die Ergebnisse zeigt ebenfalls das Kurvenbild 4. Dann wurden noch zwei Versuchsreihen mit kleineren und größeren Gasgeschwindigkeiten, jedoch nur bei Temperaturen in der Gegend von 300° ausgeführt, und zwar die erste Reihe mit 0,3 Amp. ($\frac{1}{4}$ l/st), die andere mit 2,4 Amp. (2 l/st).

Strom- stärke Amp.	Temp. Misch- flasche	Ofen- temp.	titr. Gesamt-Cl g	titr. freies Cl g	Cl in HCl umgesetzt g	Umset- zung in %
0,3	20°	280°	0,1515	0,0730	0,0785	51,9
0,3	17°	290°	0,1658	0,0454	0,1204	72,7
0,3	16°	300°	0,1622	0,0000	0,1622	100,0
2,4	17°	300°	1,7620	0,6380	0,1240	63,8
2,4	17°	330°	1,7520	0,3250	1,4270	81,5

Die Endzahlen der Umsetzung ergeben, daß bei 300° mit der kleinsten Gasgeschwindigkeit die Umsetzung bereits eine vollkommene ist, während vorher mit einer Geschwindigkeit von $\frac{1}{2}$ l in der Stunde nur 99% Umsetzung erreicht wurden. Bei der größten Gasgeschwindigkeit von 2 l in der Stunde werden bei 300° nur rund 64% umgesetzt, bei 330° aber verbessert sich die Umsetzung etwas und erreicht 81,5%.

Mit Chlormagnesium als Kontaksubstanz gelingt es bei sehr kleinen Gasgeschwindigkeiten ($\frac{1}{4}$ l Chlorknallgas in der Stunde), Chlor und Wasserstoff vollständig bei 300° in chlorfreie Salzsäure überzuführen.

B. Chlorealcium als Kontaksubstanz.

Für diese Versuche wurden ebenso wie bei den vorigen die Quarzkristalle mit einer konzentrierten Lösung von Chlorealcium überzogen, bei 120° getrocknet und in die Pipette gefüllt. Die Versuchsergebnisse mit dieser Kontaksubstanz bei einer Gasgeschwindigkeit von $\frac{1}{2}$ l in der Stunde sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Strom- stärke Amp.	Temp. Misch- flasche	Ofen- temp.	titr. Gesamt-Cl g	titr. freies Cl g	Cl in HCl umgesetzt g	Umset- zung in %
0,6	15°	202°	0,3658	0,3550	0,0108	2,8
0,6	16°	225°	0,3800	0,3630	0,0170	4,5
0,6	16°	252°	0,3787	0,1445	0,2342	61,8
0,6	16°	253°	0,3230	0,1260	0,1970	61,0
0,6	19°	282°	0,3715	0,0560	0,3155	85,0
0,6	17°	299°	0,3303	0,0142	0,3161	95,8
0,6	16°	302°	0,3110	0,0056	0,3054	98,2
0,6	17°	315°	0,4050	0,0000	0,4050	100,0

Die Zahlen der letzten Spalte ergeben, daß sich auch mit Chlorealcium, selbst bei einer größeren Gasgeschwindigkeit eine vollständige Umsetzung erreichen läßt; bei 300° werden 98% umgesetzt; bei 315° ist die Umsetzung vollständig. Zeichnet man die Ergebnisse graphisch auf, Kurvenblatt 5, so verläuft die Kurve ganz ähnlich derjenigen mit Chlormagnesium, nur in der Gegend von 250° verläuft die Umsetzung etwas rascher wie die mit Chlormagnesium. Dieser Punkt wurde mehrmals wiederholt, sowohl mit vorher ausgeglühter als auch nicht ausgeglühter Substanz und ergab immer dieselbe Umsetzung; bei dieser Temperatur müssen also irgendwelche Umwandlungen im Chlorealcium vor sich gehen, die die Geschwindigkeit der Umsetzung erhöhen, sie hängen offenbar mit der bei dieser Temperatur eintretenden Umwandlung von $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in CaCl_2 zusammen.

Auch mit Chlorealcium als Kontaksubstanz läßt sich bei kleinen Gasgeschwindigkeiten bei 315° die Umwandlung des Chlorknallgases in chlorfreie Salzsäure erreichen.

C. Chloraluminium als Kontaksubstanz.

Gewässertes Chloraluminium wurde in konzentrierter Lösung ebenso wie MgCl_2 und CaCl_2 auf Quarzstückchen aufgebracht, getrocknet und eingefüllt. Macht man mit dieser Kontaksubstanz, ohne sie vorher auf 400° erhitzt zu haben, Versuche, so erhält man zunächst viel zu große Salzsäuremengen, die auf die Salzsäureabspaltung der Substanz zurückzuführen sind. Die nachstehende Reihe ist mit der ausgeglühten Substanz bei einer Gasgeschwindigkeit von $\frac{1}{2}$ l in der Stunde Chlorknallgas durchgeführt.

Strom- stärke Amp.	Temp. Misch- flasche	Ofen- temp.	titr. Gesamt-Cl g	titr. freies Cl g	Cl in HCl umgesetzt g	Umset- zung in %
0,6	16°	190°	0,4085	0,3780	0,0305	7,5
0,6	14°	203°	0,3870	0,3525	0,0345	8,9
0,6	16°	249°	0,4010	0,3120	0,0890	22,1
0,6	18°	290°	0,4190	0,1523	0,2667	63,7
0,6	18°	313°	0,4335	0,0404	0,3931	90,7
0,6	16°	325°	0,4085	0,0120	0,3965	97,1
0,6	16°	353°	0,3805	0,0000	0,3805	100,0

Diese Reihe zeigt, daß auch mit Aluminiumchlorid eine vollständige Umsetzung erreicht werden kann, allerdings erst bei einer höheren Temperatur, nämlich bei 353°. Die Form der Kurve zeigt Kurvenblatt 6. Verglichen mit dem Verlaufe der MgCl_2 - und CaCl_2 -Kurven zeigt sich, daß hier die Beschleunigung durch die Kontaksubstanz eine wesentlich langsamere ist.

Auch bei Verwendung von Chloraluminium wurde bei kleinen Gasgeschwindigkeiten eine vollständige Umsetzung des Chlorknallgases in chlorfreie Salzsäure erreicht, allerdings erst bei 350°.

D. Vergleich der drei Kontaksubstanzen.

Da, wie anfangs angegeben, der Gedanke für die Benutzung von MgCl_2 , CaCl_2 und AlCl_3 zur Umwandlung von Chlor und Wasserstoff in Salzsäure sich auf die Annahme stützte, daß sich intermediär Chlorhydrat, z. B. Mg(OH)Cl als Zwischenkörper bildet, so wurden nach Beendigung der Versuche die drei Kontaksubstanzen von den Quarzstücken entfernt und ihre Zusammensetzung näher untersucht. Bei Magnesiumchlorid waren von dem eingebrachten Magnesium nach dem Versuche vorhanden als

$$\text{MgCl}_2 = 95,8\% \text{ und } \text{MgO} = 4,2\%;$$

beim Calciumchlorid

$$\text{CaCl}_2 = 97,2\% \text{ und } \text{CaO} = 2,8\%;$$

beim Aluminiumchlorid

$$\text{AlCl}_3 = 6\% \text{ und } \text{Al}_2\text{O}_3 = 94\%.$$

Als Chlorhydrat berechnet würden also im Magnesiumchlorid 8,4% Mg(OH)Cl , beim Calciumchlorid 5,6% Ca(OH)Cl vorhanden gewesen sein, während das Aluminiumchlorid fast ganz in Oxyd umgewandelt ist.

Dieser Unterschied des Verhaltens von MgCl_2 und CaCl_2 einerseits und AlCl_3 andererseits liefert schon eine Erklärung dafür, daß beim Aluminiumchlorid die Kurve der Umsetzung wesentlich flacher verläuft als bei den anderen Chloriden, weil bei Aluminiumchlorid die Oxychlorid-Zwischenstufe wahrscheinlich nicht auftritt. Wenn nun beim Aluminiumchlorid nach dem Glühen eine Substanz übrigbleibt, welche zu 94% aus Al_2O_3 besteht, und diese bringt es fertig, wenn auch langsamer wie MgCl_2 und CaCl_2 , Wasserstoff und Chlor explosionslos zu vereinigen, so erschien es auf alle Fälle wünschenswert, zu wissen, wie unter den gleichen Verhältnissen die Vereinigung der beiden Gase vor sich gehen würde, wenn man andere Substanzen, wie z. B. Quarz als Kontakt verwendet, bei denen die Zwischenbildung von Chlorhydraten ausgeschlossen ist.

E. Quarzstücke als Kontaksubstanz.

Die Pipette wurde mit kleinen Stückchen eines ganz reinen Quarzes gefüllt und die Versuche genau wie die anderen mit einer Gasgeschwindigkeit von $\frac{1}{2}$ l in der Stunde durchgeführt.

Strom- stärke Amp.	Temp. Misch- flasche	Ofen- temp.	titr. Gesamt-Cl g	titr. freies Cl g	Cl in HCl umgesetzt g	Umset- zung %
0,6	13°	202°	0,3588	0,3453	0,0135	3,9
0,6	15°	235°	0,3940	0,3753	0,0187	4,8
0,6	15°	270°	0,3798	0,2860	0,0938	24,7
0,6	18°	300°	0,4220	0,0808	0,3412	80,8
0,6	15°	326°	0,4045	0,0212	0,3833	94,7
0,6	17°	350°	0,3905	0,0106	0,3799	97,3
0,6	13°	380°	0,4010	0,0000	0,4010	100,0

Das Ergebnis dieser Versuchsreihe ist ein sehr merkwürdiges. Auch ohne Chloride wird eine vollständige Umsetzung von Chlorknallgas zu Salzsäure erreicht, und zwar bei einer

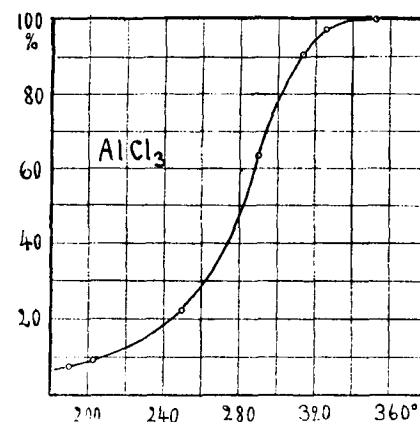


Fig. 6. Umsetzung mit festem Aluminiumchlorid.

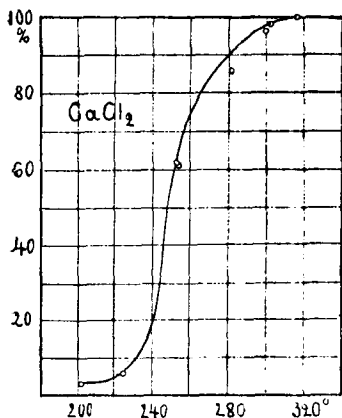


Fig. 5. Umsetzung mit festem Calciumchlorid.

Temperatur von 380°, die also nur wenig höher liegt als die bei den Versuchen mit Aluminiumchlorid. Die Kurve ohne Chloride (Kurvenbild 7) und die von Aluminiumchlorid (Kurvenbild 6) decken sich fast vollständig, d. h. also auch das Aluminiumchlorid, welches

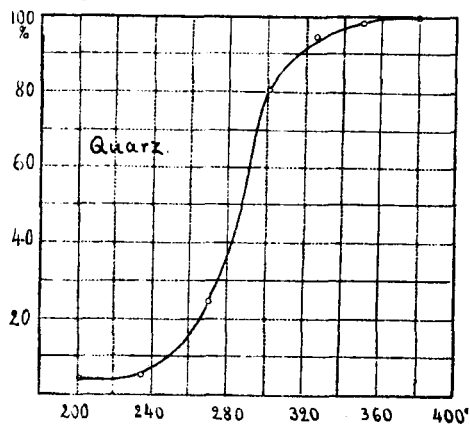


Fig. 7. Umsetzung mit Hilfe von Quarz.

nach dem Glühen bei 400° fast ganz in Al_2O_3 übergegangen ist, wirkt nur noch wie ein chemisch indifferenter Körper, wie Quarz, Sand usw. Wirklicher Reaktionsbeschleuniger für die Umwandlung von Chlorknallgas sind also nur Magnesiumchlorid und Calciumchlorid.

F. Der Einfluß des Wassers.

Wie schon in der Einleitung dargelegt ist, ist bekannt, daß die explosible Vereinigung von Chlorknallgas leichter und besser, d. h. schon bei niedrigerer Temperatur vor sich geht, wenn das Gasgemisch feucht war. Das Wasser hat also offenbar einen bestimmten Einfluß auf die Umsetzung. Um festzustellen, ob auch bei unserer explosionslosen Verbrennung ein bestimmter Wassergehalt in den Gasen auf das Endergebnis von Einfluß sein kann, wurde bei 300° noch eine Versuchsreihe durchgeführt, bei welcher das Sperrwasser in der Mischflasche verschieden hoch erhitzt wurde, so daß die Gase, mit verschiedenen Wasserdampfmengen beladen, durch die Kontaksubstanz gingen. Früher angestellte Versuche, bei denen die Gase mit Phosphorperoxyd oder mit Schwefelsäure getrocknet waren, hatten schlechte und unregelmäßige Ergebnisse gezeigt.

Die nachstehende Reihe ist mit einer Gasgeschwindigkeit von $\frac{1}{2}$ l/st durchgeführt.

Stromstärke Amp.	Tem. Misch- flasche	Ofen- temp.	titr. Gesamt-Cl g	titr. freies Cl g	Cl in HCl umgesetzt g	Umset- zung %
0,6	18°	300°	0,4220	0,0808	0,3412	80,8
0,6	36°	300°	0,3978	0,0497	0,3481	87,5
0,6	51°	300°	0,3338	0,0248	0,3090	92,6
0,6	51°	300°	0,3908	0,0354	0,3554	90,9
0,6	91°	300°	0,4435	0,1014	0,3421	77,2

Die Zahlen der letzten Spalte und noch besser die graphische

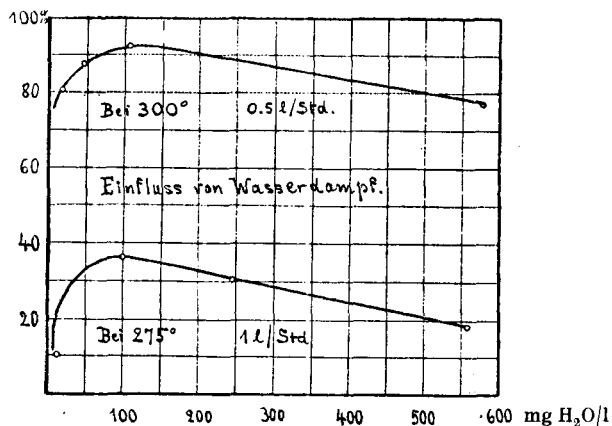


Fig. 8. Einfluß der Wasserdampfmenge.

Aufzeichnung, Kurvenblatt 8, zeigen, daß bei ungefähr 50° zweifellos ein Optimum der Umsetzung vorhanden ist.

Die entsprechenden Wassergehalte im Gase sind bei vollständiger Sättigung folgende:

bei 18°	16,4 mg $\text{H}_2\text{O}/\text{l}$
„ 36°	47,2 „ $\text{H}_2\text{O}/\text{l}$
„ 51°	103,0 „ $\text{H}_2\text{O}/\text{l}$
„ 91°	577,8 „ $\text{H}_2\text{O}/\text{l}$

Die Ergebnisse einer älteren Reihe, die bei 275° und einer Gasgeschwindigkeit von 1 l in der Stunde durchgeführt war, liefern folgendes Bild:

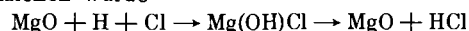
Temp. Misch- flasche	Wassergehalt im Gase	Umsetzung zu Salzsäure
20°	18,5 mg $\text{H}_2\text{O}/\text{l}$	10,1 %
50°	97,7 „ $\text{H}_2\text{O}/\text{l}$	36,0 „
70°	246,9 „ $\text{H}_2\text{O}/\text{l}$	29,6 „
90°	555,7 „ $\text{H}_2\text{O}/\text{l}$	18,2 „

Auch diese Reihe, deren Ergebnisse in dasselbe Kurvenblatt eingetragen sind, weisen ebenfalls ein Optimum bei 50° auf, wenn auch die Umsetzungen wegen der niederen Temperatur und der großen Gasgeschwindigkeit naturgemäß unvollkommenere sein müssen.

Da konzentrierte Schwefelsäure bei Zimmertemperatur nur 0,002 mg $\text{H}_2\text{O}/\text{l}$ das Trihydrat nur 0,16 mg, Phosphorsäureanhydrid sogar nur 0,000025 mg $\text{H}_2\text{O}/\text{l}$ durchläßt, so wurden auch Versuche mit diesen Trockensubstanzen in der Mischflasche angestellt. Mit Ausnahme von P_2O_5 paßten aber die Resultate durchaus nicht in die Kurve, die Umsetzung war größer als sie hätte sein dürfen. Das wenige Wasser in der Schwefelsäure selbst reicht also schon hin, um katalysierend zu wirken.

G. Der Chemismus bei der Vereinigung von Chlor und Wasserstoff.

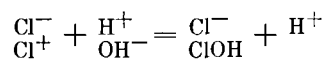
Der am Anfang angedeutete Weg, auf dem die Vereinigung von H und Cl zu HCl sich mit Hilfe von MgCl_2 oder $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ voraussichtlich vollziehen würde



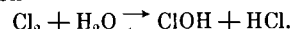
sollte natürlich nur in groben Zügen die Umsetzung andeuten. In Wirklichkeit müssen noch Zwischenreaktionen eintreten, denn auf das MgO oder das $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ muß schon fertiges HCl wirken, da diese Körper an sich nicht $\text{H} + \text{Cl}$ vereinigen können. Die eigentliche katalysierende Substanz ist, wie die letzte Versuchsreihe deutlich zeigt, das Wasser. Sehen wir uns nämlich einmal die Wassermenge näher an, die beim Optimum der Umsetzung vorhanden war, so ergibt sich folgendes. Über Wasser von 50° sättigt sich ein beliebiges Gas bei normalem Druck mit 97,7 mg H_2O . Durchstreichen also $22,4 \text{ l } \text{H} + \text{Cl} = 36,5 \text{ g HCl}$ das Mischgefäß bei 50°, so müßte, wenn völlige Sättigung erreicht würde, $22,4 \cdot 0,098 = 2,188 \text{ g H}_2\text{O}$ im Gasgemisch vorhanden sein. Wenn auch die Sättigung nicht ganz vollständig sein sollte, so treffen wir auf alle Fälle bei der optimalen Temperatur von 50° (genau 46°) gerade 1 Mol = 18 g H_2O auf 1 Mol $\text{HCl} = 36,5 \text{ g}$ an (bei 36° etwa $\frac{1}{2}$ Mol, bei 70° etwa $2\frac{1}{2}$ Mol).

Bei diesen Umsetzungen ist genau 1 Mol H_2O auf 1 Mol HCl notwendig, wenn die besten Umsetzungen erreicht werden sollen.

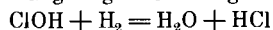
Der Gang der Umsetzung ist wahrscheinlich der folgende: Zuerst spaltet sich das Chlormolekül mit dem als Dielektrikum wirkenden Wasser auf; das eine Chloratom nimmt eine negative, das andere eine positive Ladung auf. Das negativ geladene Ion ist das beständige Cl-Ion der Salzsäure, das positiv geladene bildet mit der negativ geladenen OH-Gruppe des Wassers nichtdissoziierte unterchlorige Säure



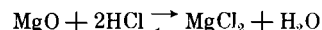
oder anders geschrieben



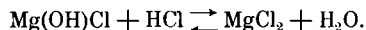
Die unterchlorige Säure ClOH ist ein so starkes Oxydationsmittel, daß sie die entstandene HCl sofort zu Chlor oxydieren würde, wenn nicht noch Wasserstoff in genügender Menge zugegen wäre



und wenn nicht MgO oder $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ die entstandene HCl sofort binden würde. Auf diese Weise wird dann in der Kontaksubstanz, solange H_2 in einer dem Chlor äquivalenten Menge vorhanden ist, dauernd HCl vom MgO oder $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ gebunden und vom MgCl_2 wieder abgegeben.



oder



Bei niedriger Temperatur, bis zu etwa 250°, spielen die als Kontaksubstanz verwendeten Chloride keine erhebliche Rolle, da die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein ist, oberhalb dieser Temperatur aber sehen wir bei den Kurven 6 und 7 von MgCl_2 und CaCl_2 eine wesentliche Beschleunigung der Umsetzung, die schon bei 300° die völlige Umsetzung ermöglicht, während sie sich bei Verwendung von AlCl_3 und Quarz viel langsamer vollzieht und erst bei 360–380° vollständig wird.

Auch sonst sind Fälle genug bekannt, wo Wasser die Vereinigung von Gasen beschleunigt, z. B. bei der Verbrennung von CO (Dixon¹⁵⁾, von Wartenberg u. Sieg¹⁶⁾, die Vereinigung von $\text{SO}_2 + \text{O}$ (Küster¹⁷⁾),

¹⁵⁾ Soc. 1886, Bd. 49, S. 94.

¹⁶⁾ Ber. 1920, Bd. 53, S. 2192.

¹⁷⁾ Zeitschr. f. Anorg. Chem., Bd. 42, S. 460.

$H_2 + O$ (Mitscherlich¹⁸). Mitscherlich weist dabei auch schon auf den Einfluß der Natur des Rohres hin. In Glas erfolgte die Vereinigung von $H_2 + O$ schon bei 540°, während früher 620 und 710° gefunden wurden; Meyer und Freyer¹⁹) fanden 730°, Mallard und Le Chatelier²⁰) 500—600°, Bodenstein²¹) 652—710°. Nernst²²) dagegen berechnete aus der adiabatischen Kompression in Stahlzylindern die Explosionstemperatur zu 811° und 819°. Die katalysierende Wirkung der Gefäßwandung geht hieraus klar hervor. Daß Porzellan, Binstein, Glas, Bergkristall in diesem Falle katalysierend wirken, ist übrigens schon seit Grotthaus (1809) bekannt. Bei der Verwendung von $Ba(OH)_2$, Alkalien usw. nimmt Berthelot²³) als Erklärung für die katalysierende Wirkung eine intermediäre Bildung von höheren Oxyden an.

Auch in unserem Falle der Vereinigung von Chlorknallgas sehen wir die gleichen Verhältnisse sich wiederholen wie beim gewöhnlichen Knallgas.

[H. Einfluß von beigemengter Luft auf die Umsetzung.]

Bei den bisherigen Versuchen kam nur Gas zur Verwendung, welches allein aus Chlor und Wasserstoff bestand. Mengt man dem Gemische Luft oder Sauerstoff bei, so haben wir ein Gasgemisch mit Cl_2 , HCl , H_2O und O_2 vor uns, wie es beim Deaconprozeß zur Anwendung kommt



Es wäre also nicht ausgeschlossen, daß auch hier ähnliche Umsetzungen eintreten könnten wie beim Deaconprozeß, d. h. daß durch die Luftbeimischung freies Chlor in den Endprodukten erscheinen könnte, die Salzsäure also chlorhaltig ausfallen würde.

Einige Versuche in dieser Richtung hat Herr Dipl.-Ing. E. Karwat ausgeführt. Sie sind bei 380° mit molekularen Mengen von H und Cl unter Zumischung verschiedener Sauerstoffmengen durchgeführt, mit einer bei 400° vorher ausgeglühten Kontaktmasse aus $MgCl_2$.

Temp.	Cl_2 ccm	H_2 ccm	O_2 ccm	Umsetzung zu HCl %
380°	125	125	90	100
380°	125	125	45	100
380°	125	125	360	100
380°	125	125	520	100
380°	125	125	720	100

Bei dem ersten Versuche konnte Chlor mit keinem Mittel in der entstandenen Salzsäure nachgewiesen werden; bei den anderen Versuchen mit mehr Sauerstoff trat Chlor nur in so minimalen Spuren auf, daß Jodstärke höchstens ganz schwach bläulich gefärbt wurde. Eine Umsetzung im Sinne der Deacongleichung tritt also nicht ein. Dieses Ergebnis ist bei näherer Betrachtung nicht gerade wunderbar. Aus den Arbeiten von Nernst, V. v. Falkenstein, Treadwell, Neumann und Preuschen geht hervor, daß bei der Deaconreaktion bei 516° der $\log K_p = 1$ wird. Mischt man also Cl_2 , HCl , H_2O und O_2 bei Atmosphärendruck zusammen, so kann bei dieser Temperatur weder Cl aus dem H_2O , noch O aus dem HCl Wasserstoff entnehmen. Anders ausgedrückt heißt das: Bei dieser Temperatur sind Cl und O gleich starke Oxydationsmittel. Unterhalb dieser Temperatur verschwindet aus dem Gemisch Cl und H_2O , es entsteht mehr und mehr HCl und O , d. h. Cl ist jetzt das stärkere Oxydationsmittel wie O ; oberhalb 516° liegt die Sache umgekehrt.

Da bei diesen Umsetzungen ohne Zumischung von Luft oder Sauerstoff der vollständige Umsatz in HCl schon bei 300° oder 360—380° erreicht wird, so liegen, wie wir eben gesehen haben, die Temperaturverhältnisse an und für sich sehr günstig für die HCl -Bildung und ungünstig für die Chlorbildung. Andererseits ist, wie sich aus den Versuchen von Lewis²⁴) und Neumann und Preuschen²⁴) ergibt, die Reaktionsgeschwindigkeit beim Deaconprozeß bei 350° noch so gering, daß die Umsetzung zu Chlor in strömenden Gasen nur ganz minimal sein könnte. Dazu gehört aber weiter noch, daß geeignete Kontaktsubstanzen für die Deaconumwandlung vorhanden wären, wozu $MgCl_2$, $CaCl_2$ und Quarz ganz sicher nicht gehören. Damit erklärt sich also ohne weiteres die oben festgestellte Tatsache, daß durch Beimengung der Luft oder Sauerstoff bei der Umwandlung von $H + Cl$ in HCl mit Hilfe von $MgCl_2$ und $CaCl_2$ und den dafür nötigen verhältnismäßig niederen Temperaturen kein Chlor in der entstehenden Salzsäure sich findet. Diese Verhältnisse können und werden bei der Verpuffung solcher Gasgemische selbstverständlich andere sein.

Zusammenfassung.

Es wird auseinandergesetzt, daß sich vermutlich unter Verwendung von $MgCl_2$ und $CaCl_2$ als Kontaktsubstanzen bei höherer Tem-

peratur eine explosionslose Vereinigung von Wasserstoff und Chlor zu Salzsäure durchführen läßt.

Hoppe hat schon versucht, in wässrigen Lösungen von $AlCl_3$ und $ZnCl_2$ die Vereinigung zu erreichen. Die Versuche wurden wiederholt und gaben in Übereinstimmung mit Hoppes Angaben nur eine Umsetzung von höchstens 70%.

Unsere Versuche mit $MgCl_2$, $CaCl_2$ und $AlCl_3$ bei höherer Temperatur ergaben, wenn die Substanzen vorher bei 400° im Chlorknallgasstrom ausgeglüht waren, tatsächlich bei 300—380° eine vollständige Umsetzung des Chlorknallgases in chlorfreie Salzsäure.

Es wurden verschiedene Versuchsreihen mit den einzelnen Kontaktsubstanzen bei verschiedener Temperatur und wechselnder Gasgeschwindigkeit ausgeführt. Nur bei kleinen Gasgeschwindigkeiten ist die Umsetzung vollständig und zwar bei $MgCl_2$ von 300°, bei $CaCl_2$ von 305°, bei $AlCl_3$ von 350° ab.

Die Untersuchung der Kontaktsubstanz nach dem Versuche ergab, daß bei $MgCl_2$ und $CaCl_2$ tatsächlich die erwartete Zwischenstufe, das Chlorhydrat $Mg(OH)Cl$ oder $Ca(OH)Cl$ in Mengen von 8 oder 6% vorhanden war, beim $AlCl_3$ aber nicht, letzteres war fast ganz in Al_2O_3 übergegangen.

Eine Versuchsreihe mit reinem Quarz als Kontaktsubstanz ergab ebenfalls vollständige Umsetzung, aber erst bei 380°.

Die Chlorhydrate von Mg und Ca vermitteln also die vollständige Vereinigung von H und Cl bei einer um 80° niedrigeren Temperatur wie chlorfreie Substanzen.

Der Einfluß des Wassers wird durch zwei weitere Versuchsreihen erwiesen; sie liefern den Beweis, daß zur Bildung von 1 Mol HCl unbedingt 1 Mol H_2O vorhanden sein muß.

Der Chemismus der Umsetzung wird näher erläutert.

Beimengung von Luft zum Chlorknallgas hätte möglicherweise in der Art des Deaconprozesses eine Verunreinigung der entstehenden Salzsäure mit Chlor verursachen können. Der Versuch zeigt, daß das nicht der Fall ist, was sich dadurch erklärt, daß bei der verwendeten verhältnismäßig niederen Temperatur und den angewandten Kontaktsubstanzen die Deaconreaktion allzu ungünstige Bedingungen für ihre Betätigung vorfindet. [A. 252.]

Rundschau.

Berlin. Vom 1. Januar 1922 ab wird der Teuerungszuschlag auf die Prüfungsgebühren der Abteilung III der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (Wärme und Druck) mit Ausnahme der Fieberthermometer auf 500% erhöht.;

Aus anderen Vereinen und Versammlungen.

Mitteilung des Bundes angestellter Chemiker und Ingenieure (Bezirksgruppe Hannover).

Zwischen dem Arbeitgeberverband der Chemischen Industrie, Sektion 3a (Hannover, Braunschweig, Oldenburg und Bremen) und der entsprechenden Bezirksgruppe des Bundes angestellter Chemiker und Ingenieure ist im Anschluß an den Tarifvertrag vom 15. Januar d. J. ein neues Gehaltsabkommen getroffen worden und zwar mit Wirkung vom 1. Oktober d. J. Nähere Auskunft hierüber erteilt der Obmann der Bezirksgruppe des genannten Bundes, Dr.-Ing. Franz Steimmig Hannover, Stolzestr. 21 A.

Personal- und Hochschulnachrichten.

Den Forstlichen Hochschulen in Hann.-Münden und Eberswalde ist durch Beschluß des preußischen Landtages das Promotionsrecht verliehen worden.

Es wurden ernannt (berufen): Dr. A. W. Davison, früher Prof. f. physikal. u. Elektrochemie an der Universität Cincinnati, als Prof. der Chemie an das Rensselaer Polytechnikum; Dr. K. Fleischer, Privatdozent für Chemie an der Universität Frankfurt a. M., an die Stelle Dr. Sieberts an das Chemische Institut der Forstlichen Hochschule zu Hann.-Münden; Betriebsleiter Dr. R. Heinze, Stedten bei Oertröblingen, zum Betriebsdirektor der Riebeckischen Montanwerke, Halle a. S.; W. Whistler Mills, Chemiker der Pittsburgh Crucible Co. in Midland, Pa., zum Dozenten der Chemie an das College of Wooster, Wooster, Ohio.

Prof. Dr. D. Ackermann, Würzburg, hat den Ruf an die Universität Berlin (vgl. S. 516) als Nachfolger Salkowskis abgelehnt.

Dr. J. Stark, o. Prof. der Physik an der Universität Würzburg, hat die nachgesuchte Entlassung aus dem Staatsdienst zum 1. Januar 1922 erhalten.

Dr. Friedrich König, Inhaber der gleichnamigen Firma, Rauchwaren-Zurichterei und Färberei, Leipzig-Lindenau, beging am 26. 11. sein 25jähriges Geschäftsjubiläum.

¹⁸) Zeitschr. f. Anorg. Chem. 1916, Bd. 98, S. 145.

¹⁹) Ber. 1892, Bd. 25, S. 622.

²⁰) Ann. d. mines 1883, Bd. 4, S. 274.

²¹) Zeitschr. f. Phys. Chem. 1899, Bd. 29, S. 690.

²²) J. Amer. chem. soc. 1906, Bd. 28, S. 1527.

²³) Compt. rend. 1897, Bd. 125, S. 271.

²⁴) J. Amer. chem. soc. 1906, Bd. 28, S. 10, 1380.

²⁵) Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, S. 233.