

$H_2 + O$  (Mitscherlich<sup>18)</sup>). Mitscherlich weist dabei auch schon auf den Einfluß der Natur des Rohres hin. In Glas erfolgte die Vereinigung von  $H_2 + O$  schon bei  $540^\circ$ , während früher  $620$  und  $710^\circ$  gefunden wurden; Meyer und Freyer<sup>19)</sup> fanden  $730^\circ$ , Mallard und Le Chatelier<sup>20)</sup>  $590$ — $600^\circ$ , Bodenstein<sup>21)</sup>  $650$ — $710^\circ$ . Nernst<sup>22)</sup> dagegen berechnete aus der adiabatischen Kompression in Stahlzyllindern die Explosionstemperatur zu  $811^\circ$  und  $819^\circ$ . Die katalysierende Wirkung der Gefäßwandung geht hieraus klar hervor. Daß Porzellan, Bimstein, Glas, Bergkristall in diesem Falle katalysierend wirken, ist übrigens schon seit Groothus (1809) bekannt. Bei der Verwendung von  $Ba(OH)_2$ , Alkalien usw. nimmt Berthelot<sup>23)</sup> als Erklärung für die katalysierende Wirkung eine intermediaire Bildung von höheren Oxyden an.

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

#### 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  $380^\circ$  mit molekularen Mengen von H und Cl unter Zumischung verschiedener Sauerstoffmengen durchgeführt, mit einer bei  $400^\circ$  vorher ausgeglühten Kontaktmasse aus  $MgCl_2$ .

Temp.	Cl <sub>2</sub> ccm	H <sub>2</sub> ccm	O <sub>2</sub> 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  $516^\circ$  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  $516^\circ$  liegt die Sache umgekehrt.

Da bei diesen Umsetzungen ohne Zumischung von Luft oder Sauerstoff der vollständige Umsatz in  $HCl$  schon bei  $300^\circ$  oder  $360$ — $380^\circ$  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 Lewis<sup>23)</sup> und Neumann und Preuschen<sup>24)</sup> ergibt, die Reaktionsgeschwindigkeit beim Deaconprozeß bei  $350^\circ$  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  $400^\circ$  im Chlorknallgasstrom ausgeglüht waren, tatsächlich bei  $300$ — $380^\circ$  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  $300^\circ$ , bei  $CaCl_2$  von  $305^\circ$ , bei  $AlCl_3$  von  $350^\circ$  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  $380^\circ$ .

Die Chlorhydrate von Mg und Ca vermitteln also die vollständige Vereinigung von H und Cl bei einer um  $80^\circ$  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 Chlorknallgase 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 Steimig Hannover, Stolzestr. 21 A.

## Personal- und Hochschulnachrichten.

Den Fürstlichen Hochschulen in Hann.-Münden und Eberswalde ist durch Beschuß 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 Fürstlichen Hochschule zu Hann.-Münden; Betriebsleiter Dr. R. Heinze, Stedten bei Oberöblingen, 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 Färherei, Leipzig-Lindenau, beginnt am 26. 11. sein 25 jähriges Geschäftsjubiläum.

<sup>18)</sup> Zeitschr. f. Anorg. Chem. 1916, Bd. 98, S. 145.

<sup>19)</sup> Ber. 1892, Bd. 25, S. 622.

<sup>20)</sup> Ann. d. mines 1883, Bd. 4, S. 274.

<sup>21)</sup> Zeitschr. f. Phys. Chem. 1899, Bd. 29, S. 690.

<sup>22)</sup> J. Amer. chem. soc. 1906, Bd. 28, S. 1527.

<sup>23)</sup> Compt. rend. 1897, Bd. 125, S. 271.

<sup>24)</sup> J. Amer. chem. soc. 1906, Bd. 28, S. 10, 1380.

<sup>25)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1915, S. 233.