

$H_2 + O$ (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 Kontaksubstanzen 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 Kontaksubstanzen 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 Kontaksubstanzen 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 Kontaksubstanzen 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 Kontaksubstanzen 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 Kontaksubstanzen 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.