

Dieser Erfahrungssatz bringt die Tatsache zum Ausdruck, daß molekulare Ungleichheiten in den Fortpflanzungsbedingungen der Entzündung zur Einstellung eines Mittelwertes führen. Dasselbe gilt offenbar von den molaren Ungleichheiten, die nach den gegebenen Erläuterungen in der Brennfläche jeweils vorgelagerten Schicht bei erheblicher Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung bestehen. Die Verzögerung der Fortpflanzung durch die tropfchenförmige Beschaffenheit des Brennstoffes ist der andere Punkt, der für die motorische Verbrennung zu beachten ist. Er vermehrt die Überlegenheit der dampfförmigen Brennstoffluftmischung über die chemisch gleichbeschaffene, nebelförmige.

Zusammenfassung: Explosible Brennstoffluftmischungen mit tropfchenförmigem Brennstoff zeigen im Vergleich mit solchen, die gleiche Mengen an Brennstoff in Dampfform aufweisen, dieselbe untere Explosionsgrenze, geringere Fähigkeit zu vollständiger Verbrennung und kleinere Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionsflamme.

[A. 116.]

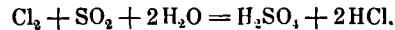
Die Herstellung von Schwefelsäure und Salzsäure aus schwefliger Säure und Chlor.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN
und Dipl.-Ing. FRANZ WILCZEWSKI.

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

(Eingeg. 11.4. 1923)

Seit dem Kriege macht sich in der Chloralkaliindustrie ein erheblicher Chlorüberschuss bemerkbar. Hierdurch können jetzt vielleicht auch Verfahren an Bedeutung gewinnen, die unter den früheren Verhältnissen aussichtslos waren. Hierzu gehört außer der synthetischen Salzsäure¹⁾ auch die Umsetzung von Chlor mit schwefliger Säure nach der Gleichung:



Bei der Umsetzung muß gleichzeitig Schwefel- und Salzsäure entstehen. Über die Reaktion ist außer einigen Patentangaben kaum etwas bekannt.

Schon 1846 versuchten I. T. Jullion²⁾, 1854 Hähner³⁾, 1864 Macfarlane⁴⁾ und 1868 Deacon⁵⁾ die Umsetzung praktisch zu verwerten. Dann ist bis um die Jahrhundertwende nichts mehr in dieser Angelegenheit geschehen.

Die alten Vorschläge suchten wässrige Gemische der beiden Säuren herzustellen und dann eine Trennung zu finden. Die neueren Vorschläge der Patentliteratur laufen darauf hinaus, die beiden Säuren gleich nach der Entstehung zu trennen und zu konzentrieren. Als Vorbild für alle späteren Vorschläge scheint in dieser Beziehung das Verfahren von Askenasy und Mugdan⁶⁾ gedient zu haben, nach welchem das Gasgemisch von schwefliger Säure und Chlor mit etwas Chlorüberschuß von unten in einen Reaktionsturm eingeführt wird, in welchem konzentrierte Salzsäure dem Gasstrom entgegenfließt. Die entstehende Schwefelsäure sammelt sich am Boden des Turmes an, während das Chlorwasserstoffgas oben entweicht und dann in geeigneten Apparaten von Wasser absorbiert wird. In ähnlicher Weise verfährt Tobler⁷⁾. Nach seinem Vorschlag durchstreichen die heißen Kiesröstgase, bevor sie in die Reaktionsräume treten, zuerst einen besonderen Turm, in welchem die Schwefelsäure des erhaltenen Säuregemisches konzentriert und von Salzsäureresten vollständig befreit werden soll. Ein neueres Patent von R. Stolle⁸⁾ besagt nichts weiter, als daß die Reaktion wesentlich gefördert wird, wenn die Temperatur bis auf 250° gesteigert wird. Diese Begünstigung der Umsetzung durch erhöhte Temperatur haben jedoch auch schon Askenasy und Mugdan erkannt.

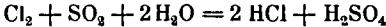
Nach einem Vorschlag von Masson⁹⁾ soll es möglich sein, durch Begrenzung des Wasserzusatzes nach der Gleichung:



auch Schwefeltrioxyd neben Salzsäure herzustellen.

Da außer diesen Patentangaben sich nur eine einzige sonstige Veröffentlichung von Coppadoro¹⁰⁾ findet, die sich mit dieser Um-

setzung beschäftigt, worin der Autor jedoch hauptsächlich die Löslichkeit von Salzsäuregas in Gemischen von Schwefelsäure und Wasser in verschiedenen Verhältnissen bei 17, 40 und 70° bestimmt, so haben wir eine Anzahl Versuche angestellt, um die Verhältnisse der Reaktion



etwas näher zu studieren.

Experimentelles.

Bei der Ausführung der Versuche entstand zunächst eine Schwierigkeit dadurch, daß es für die zu verwendenden Gase Chlor und schweflige Säure kein ideales Sperrmittel gibt, um die Gase quantitativ zu messen und in bestimmten Verhältnissen in Reaktion zu bringen. Die Gase diffundieren in jedes Sperrmittel hinein oder reagieren mit ihm. Schließlich wurde für Schwefeldioxyd als Sperrmittel eine 32%ige Lösung von saurem Kaliumsulfat benutzt, die mit Schwefeldioxyd gesättigt wurde. Für Chlor diente eine mit Chlor gesättigte 22%ige Kochsalzlösung. Aber erst durch Überschichten der Spiegel mit Paraffin vermieden sich die Diffusion so weit, daß das Sperrmittel benutzbar wurde; aber auch dann noch gingen in 24 Stunden etwa 5–10 ccm der Gase in das Sperrwasser. Diese Menge fällt aber bei der relativ kurzen Dauer der Versuche nicht mehr ins Gewicht. Dabei wurde ferner noch beobachtet, daß Schwefeldioxyd recht erheblich durch Gummischlauch diffundiert.

Die Apparatur. Die ersten Versuchsreihen wurden in der in Fig. 1 skizzierten Apparatur vorgenommen. Die zwei zylindrischen Messgefäße M_1 und M_2 mit den Niveauflaschen N_1 und N_2 wurden mit Chlor und schwefliger Säure aus Stahlflaschen gefüllt. Vor Beginn des Versuchs wurden dann auch die Gaszuleitungen bis an den besonders konstruierten Vierwegebahnhof mit den Gasen gefüllt. Von diesem Hahne aus konnten die Gase entweder in die Apparatur oder in den Steinzeugbehälter W geführt werden. Die gleichmäßige Drehung der mit einem Zahnrad versehenen Welle W gestattete die ganz gleichmäßige Hebung der Niveauflaschen und damit die gleichförmige Gasbewegung durch den Reaktionsapparat; auch die Anwendung anderer Mischungsverhältnisse als 1:1 war damit möglich. M_1 und M_2 sind Manometer, mit Eosinlösung getaucht und mit Paraffin überschichtet, zur Kontrolle der Druckverhältnisse.

Bei den ersten Versuchen wurde das Gasgemisch direkt in zwei hintereinander geschaltete Zehnkugelrohre Z_1 und Z_2 geleitet, später traten die Gase erst in einem besonderen Reaktionsraum R zusammen, und nur die Abgase gingen in die Zehnkugelrohre, hinter welchen noch einige Kontrollröhren K_1 , K_2 , K_3 mit Silbernitrat für Chlorwasserstoff, Kaliumpermanganat für Schwefeldioxyd und Jodkalium für Chlor geschaltet waren. Der Gaszulauf durch die Apparatur wurde, abgesehen von dem Druck der Gase, durch eine besondere Wasserleitungseinrichtung B reguliert; diese gestaltete das Saugen sehr gleichmäßig und machte von den Druckschwankungen der Wasserleitung unabhängig. Da bei der Reaktion eine Kontraktion eintritt, und nach dem Abstellen der Gaszufuhr leicht das Wasser aus dem Zehnkugelrohr in den Reaktionsraum zurücksteigt, so war es notwendig, während des Versuches dauernd zu saugen. Wichtig war ferner noch die Konstruktion des Hahnes H ; er gestattet den gleichzeitigen Austritt der Gase in den Reaktionsraum oder auch die Abspernung der beiden Gase, ferner die Durchspülung des Leitungsröhres nach dem Reaktionsraum hin mit Wasser, um die im Rohre gebildete Schwefelsäure und Salzsäure in den Reaktionsraum überzuführen; ebenso läßt sich nach Abspernung der Gase Luft in den Reaktionsraum einsaugen, um die unverbrauchten Gase in die Zehnkugelrohre zu treiben.

Die Vollständigkeit der Umsetzung.

Die ersten Versuche wurden angestellt, um den Grad der Umsetzung kennenzulernen. Bei den Versuchen unter a) wurden die Gase direkt in die Zehnkugelrohre geleitet, bei den Versuchen unter b) wurde ein besonderer Reaktionsraum mit Dampferständer verwendet, ebenso bei den Versuchen unter c); hier kam aber absichtlich noch ein Überschuß entweder von Schwefeldioxyd oder von Chlor zur Verwendung.

Tabelle 1.

Gasmenge, normal, Cl u. SO_2 je ccm	Dauer	Temperatur im Reaktions- raum	Ausbeute an		Überschuß
			H_2SO_4 %	HCl %	
a)	549	12		96,5	97,8
	454	10		97,9	98,8
	444	8		95,4	97,2
b)	643	4	98–108°	94,5	96,7
	464	4	60–80°	97,8	99,8
	442	3	76–85°	98	100,6
c)	679	3	98–108°	97,6	99,7
	686	3	99–108°	97,2	99,4

¹⁾ B. Neumann. Ztschr. f. angew. Chem. S. 613 [1921].

²⁾ Engl. Pat. 11425 [1846].

³⁾ Engl. Pat. Wagners Jahrb., S. 49 [1855].

⁴⁾ Wagners Jahrb., S. 1, 3 [1864].

⁵⁾ Engl. Pat. 3098 [1868].

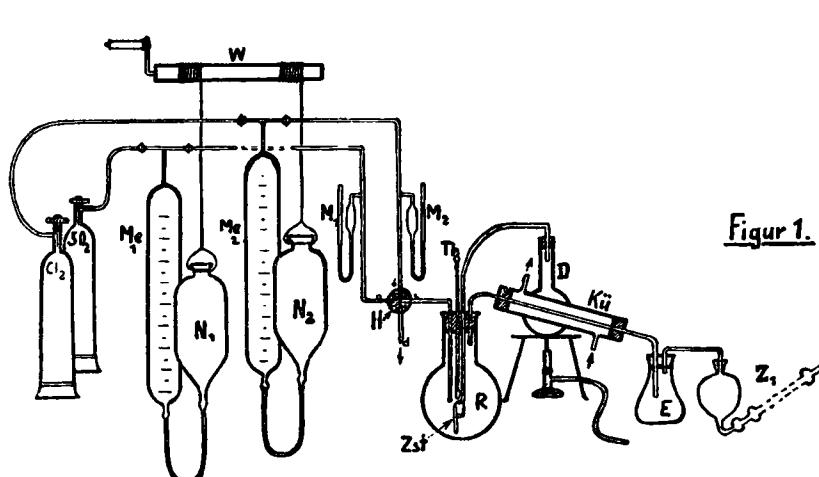
⁶⁾ D.R.P. 157043/44 Kl. 12. Konsort. f. M. Ind. Engl. Pat. 14342 [1902].

⁷⁾ Amer. Pat. 1332581 v. 2. 3. 1920.

⁸⁾ D.R.P. 353742 Kl. 121 [1922].

⁹⁾ Franz. Pat. 324859 v. 30. 9. 1902.

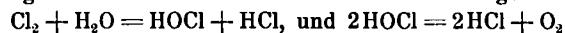
¹⁰⁾ Gazz. Chim. Ital., S. 616 [1909].



Figur 1.

Fig. 1. Schematische Darstellung der Versuchsapparatur.

Die Umsetzung geht demnach recht rasch und fast vollständig vor sich. Es wurden 95—100% der theoretisch möglichen Menge umgesetzt. Auffällig war dabei, daß trotz Verwendung äquivalenter Mengen der Gase stets 0,9—2,6% mehr Salzsäure gebildet war als Schwefelsäure. Da Elektrolytchlor verwendet wurde, so war an einen Salzsäuregehalt des Gases nicht zu denken; höchstens könnte durch die Einwirkung von Chlor auf Wasser nach der Gleichung:



etwas freie Salzsäure entstanden sein. Einige Versuche, die mit derselben Menge reinen Chlors (ohne schweflige Säure) angestellt wurden, ergaben aber bei 18° nur 0,17%, bei 50° 0,27% und bei 97° 0,29% HCl, also wesentlich weniger als die Differenz zwischen HCl und H₂SO₄ betrug. Die Ursache für diese Differenz klärte sich dann wie folgt auf. Die Umsetzung zweier so reaktionsfähiger Gase ist zweifellos bei Gegenwart einer genügenden Wassermenge praktisch vollständig; die entstehenden Säuren bilden im Augenblick der Entstehung zunächst feine Nebeltröpfchen. Es ist nun bekannt, daß sich Nebel von Schwefelsäure und Salzsäure nicht leicht restlos kondensieren oder absorbieren lassen, sie gehen zum Teil unabsoibiert sogar durch ein oder zwei Zehnkugelrohr hindurch, was durch die Kontrollröhren bewiesen wurde. Da nun Schwefelsäurenebel noch schwerer zu absorbieren sind als Salzsäurenebel, so wird die Differenz der gefundenen Säuregehalte einfach durch die verschiedene Aufnahmefähigkeit des Wassers für die beiden Säuren verursacht. (Schwefelsäurenebel aus Oleum gehen sogar, wie man leicht prüfen kann, unabsoibbar durch Bariumchlorid hindurch.)

Gegenüber den ersten Versuchen (unter a) wurde später angestrebt, eine bessere Durchmischung von Schwefeldioxyd und Chlor zu erreichen durch Anbringung eines besonderen Reaktionsraumes und einer besseren Wasserzerteilung. Die Umsetzung wurde hierdurch besser, der Überschuß an Salzsäure gegenüber der Schwefelsäure blieb aber bestehen, gleichgültig, ob (bei den Versuchen unter c) 12% Schwefeldioxyd oder 8% Chlor im Überschuß vorhanden waren.

Es lag uns nun viel daran, die Umsetzung der Gase mit dem Reaktionswasser möglichst vollkommen zu gestalten. Das kann nur dadurch geschehen, daß man die Wasseroberfläche vergrößert, d. h. das Wasser außerordentlich fein zerstäubt oder als Dampf zur Wirkung bringt. Das gelang uns sehr gut durch Konstruktion eines Zerstäubers aus Glas nach Art der bekannten Blumenspritze, der im Reaktionskolben eingebaut war und mit Wasserdampf aus einer Kochflasche betrieben wurde (Fig. 2). Hierdurch wird die am Boden des Körbchens befindliche Säurelösung immer wieder ejektorartig gehoben, zerstäubt und mit den Gasen von neuem in Berührung gebracht. Der Betrieb des Zerstäubers mit Luftdruck war untulich. Damit nun der eingeschlossene Wasserdampf nicht seinerseits Säurenebel entführte, wurde noch ein Kühlrohr eingeschaltet und eine Vorlage vorgesehen. Der Erfolg bewies, daß von jetzt ab keine Säurenebel der beiden Gase mehr durch das Zehnkugelrohr gingen.

Die erreichbare Säurekonzentration bei vorgelegtem Wasser.

Leitet man äquimolekulare Mengen Chlor und schweflige Säure in Wasser von Zimmertemperatur, so tritt sofort eine erhebliche

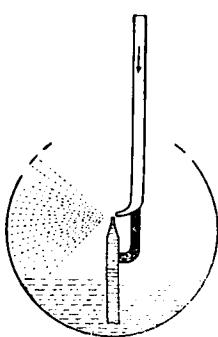
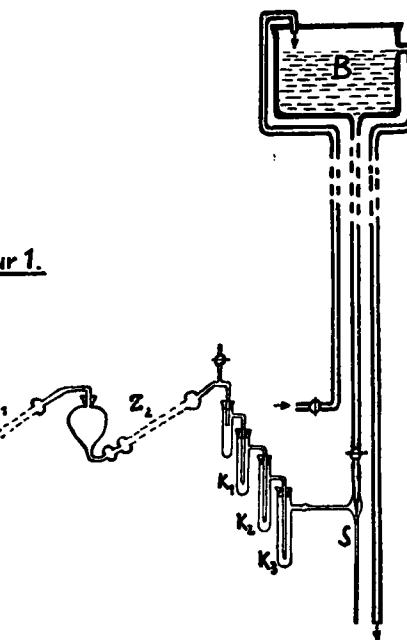


Fig. 2. Zerstäuber.

Reaktionswärme auf, die Temperatur steigt in 4—8 Min. bis auf 108° an, nimmt dann allmählich ab, und sinkt trotz dauernder Zufuhr der gleichen Gasmenge in einigen Stunden wieder auf Zimmertemperatur. Dabei nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend ab, und es entweichen mehr und mehr Gase, die sich nicht mehr vereinigt haben. Die Kurve der Wärmeentwicklung (s. Diagramm Fig. 3 Kurve A) ist direkt der Ausdruck der Reaktionsgeschwindigkeit.

Das vorgelegte Wasser nimmt beide Säuren auf, das spezifische Gewicht der Lösung steigt, bald aber tritt ein Punkt ein, wo HCl auszutreten beginnt, und zwar mehr als sich in der Zeiteinheit bildet. An folgendem Versuche läßt sich das Gesagte sehr gut erläutern.

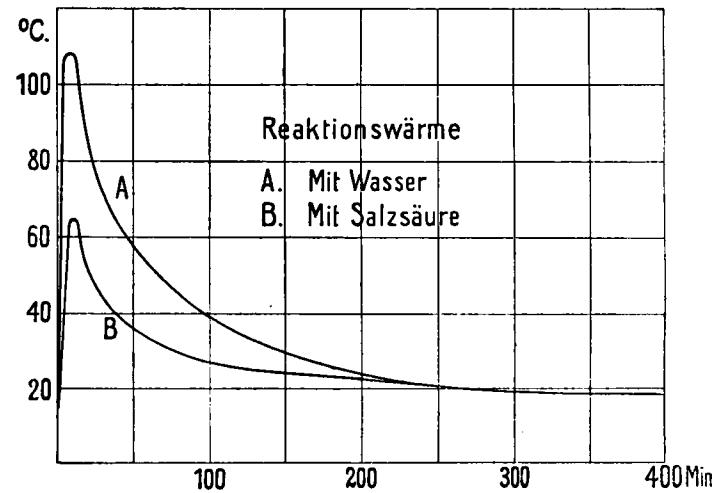


Fig. 3. Temperaturverhältnisse bei der Reaktion.

Vorgelegt wurden 100 ccm Wasser, durchgeleitet wurden in der Minute 500 ccm von jedem Gase.

Tabelle 2.

Dauer Minuten	Temperatur	Spez. Gewicht	Gramm in Liter		
			H ₂ SO ₄	HCl	SO ₂
8	18—108°	1,155	166	112	5,4
30	78	1,292	373	168	6,5
45	64	1,300	385	173	10,4
65	49	1,370	535	132	10,8
160	29	1,480	730	71	7,4
220	25	1,510	865	38	8,3
280	20,3	1,541	945	28	18,0
340	19	1,558	983	11	17,8
400	18,5	1,577	1035	4	11,5
460	18	1,588	1041	2	12,7

Wie die zweite Spalte der Tabelle zeigt, steigt die Temperatur in den ersten 8 Minuten von 18 auf 108° und geht dann langsam zurück. Der Schwefelsäuregehalt reichert sich in etwa 7½ Stunden bis auf

1041 g im Liter an. Der Salzsäuregehalt in der Säuremischung steigt in $\frac{3}{4}$ Stunden auf 175 g/l, nimmt dann ab und wird bis zum Schlusse bis auf 2 g/l ausgetrieben. Es entsteht also eine 66 %ige Schwefelsäure, die nur 0,2% Salzsäure und Spuren Chlor enthält. Die Zunahme an Schwefelsäure und die anfängliche Zunahme, dann Abnahme der Salzsäure ist in dem Diagramm Fig. 4 in den mit A bezeichneten Kurven graphisch zur Darstellung gebracht.

Auffällig war, daß trotz des angewandten Chlorüberschusses sich in der Schwefelsäure ein ziemlich beträchtlicher Schwefeldioxydgehalt

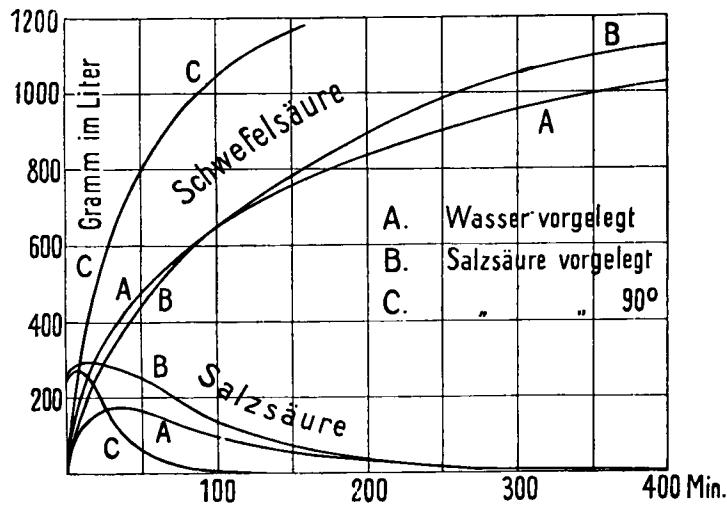


Fig. 4. Anreicherung an Schwefelsäure.

vorfand, wie die letzte Spalte der Tabelle zeigt. Derselbe ist darauf zurückzuführen, daß Schwefeldioxyd sich um so leichter in der Säure löst, je konzentrierter sie wird, und zwar ist die Löslichkeit von Schwefeldioxyd wesentlich größer als die von Chlor. Dieser hohe Gehalt an Schwefeldioxyd würde für technische Zwecke unerwünscht sein.

Beseitigung von Schwefeldioxyd und Chlor aus der Schwefelsäure. Wir haben nun gefunden, daß sich sowohl die schweflige Säure wie das Chlor außerordentlich leicht und einfach beseitigen lassen, wenn man einen Luftstrom durch die Säure bläst. Um das zu zeigen, wurde eine konzentrierte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,839 15 Minuten lang mit Schwefeldioxyd oder Chlor gesättigt; es wurden bei $17,5^\circ$ 5,33 g = 1,82 l Schwefeldioxyd oder 0,94 g = 0,293 l Chlor aufgenommen. Dann wurde Luft durch beide Säuren hindurchgesaugt, und alle Minuten die Abnahme der gelösten Gase verfolgt. Die Abnahme der beiden Gase ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

Tabelle 3.

	Schwefeldioxyd g	Chlor g		Schwefeldioxyd g	Chlor g
Anfang	5,33	0,942	9 Min.	0,19	0,028
1 Min.	3,72	0,642	10 "	0,14	0,014
2 "	2,54	0,458	12 "	0,05	—
3 "	1,72	0,291	14 "	0,03	—
4 "	1,24	0,159	15 "	0,02	0,000
5 "	0,86	0,099	17 "	0,01	
6 "	0,57	0,058	21 "	0,005	
7 "	0,38	0,046	25 "	0,002	
8 "	0,29	0,035	30 "	0,0003	

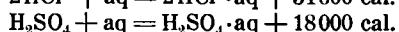
Die Entfernung der Gase gelingt also praktisch vollständig, und zwar wird Chlor wesentlich schneller ausgetrieben als Schwefeldioxyd. Von der schwefligen Säure oxydiert sich übrigens auch, wie durch Titration nachgewiesen wurde, ein Teil zu Schwefelsäure.

Die Temperaturverhältnisse bei der Reaktion. Diese sind in dem Diagramm (Fig. 3) graphisch dargestellt. Die Temperatursteigerung kommt am Anfang dadurch zustande, daß einmal die Reaktion



gasf. gasf. gasf. flüssig gasf.

an und für sich schon mit größerer Wärmetönung verläuft, dann kommt weiter noch die ziemlich erhebliche Lösungswärme der Säuren hinzu:



Dabei verdampft ein Teil des Wassers. Der Temperaturabfall nach den ersten 10 Minuten wird dadurch bewirkt, daß nicht mehr genug

freies Wasser für die Gase zur vollständigen Umsetzung zur Verfügung steht; es gehen also mehr und mehr Gase durch die Apparatur, ohne miteinander unter Wärmeabgabe zu reagieren. Ausschlaggebend ist dabei nicht die absolute Menge des vorhandenen Wassers, sondern nur diejenige Menge, die nicht von den Säuren gebunden ist. Das ergibt sich aus den thermischen Daten, die später angegeben sind.

Das Verhältnis der beiden Säuren bei vorgelegter Salzsäure.

Die hierbei verwendete Versuchsanordnung entspricht den Vorschlägen des D.R.P. 157043. Es läßt sich nach den vorhergegangenen Versuchen schon voraussagen, daß, wenn man anstatt Wasser Salzsäure vorlegt, bei zunehmender Schwefelsäurekonzentration Salzsäuregas bald aus der Säuremischung entweichen muß, und zwar um so lebhafter, je größer die Konzentration an Schwefelsäure wird. Das zeigt auch nachstehender Versuch. Vorgelegt wurden im Reaktionskolben statt Wasser 100 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19; die Umsetzung begann bei Zimmertemperatur. Die Gaszufuhr betrug in der Minute rund 500 ccm von jedem Gase.

Tabelle 4.

Zeit	Temperatur Grad	Spez. Gew.	Gramm im Liter		
			H ₂ SO ₄	HCl	SO ₃
Anfang	16,6	1,119	—	254	—
10 Min.	65,2	1,217	166	295	7,9
25 "	45	1,277	276	285	11,1
40 "	35	1,319	347	245	16,9
70 "	31,5	1,378	532	196	12,7
100 "	27,2	1,428	655	143	15,9
160 "	26,5	1,480	813	65	19,1
220 "	23,0	1,531	932	25	12,7
280 "	21,0	1,556	1028	18	19,1
400 "	19,0	1,595	1116	6,7	19,1
580 "	18,8	1,620	1161	1,8	15,9
780 "	18,5	1,637	1181	0,9	19,1

Die Anreicherung der Schwefelsäure verläuft ganz ähnlich wie bei dem Versuch mit Wasser (Tabelle 2), die ausgetriebene Salzsäuremenge ist aber mehr als doppelt so groß wie früher; die Salzsäure löst sich fast vollkommen bis auf 0,1% austreiben. Es entstand im Kolben eine annähernd 72 %ige Schwefelsäure (56,3° Bé), die aber wieder größere Mengen schweflige Säure enthält. Bim Einleiten der Gase trat auch hier anfangs eine erhebliche Reaktionswärme auf, die Temperatur erreicht aber nur 65°, offenbar weil, wie vorher ausgesetzt, hier für die Reaktion nicht die gesamte Wassermenge der Salzsäure zur Verfügung steht, sondern nur der Teil, welcher nicht an Salzsäure oder an Salz- und Schwefelsäure (vgl. Kurve B im Diagramm, Fig. 3) gebunden ist; die Summe der Lösungswärmen ist ja auch größer als die Reaktionswärme der Umsetzung. Ist aber nicht genügend Wasser zur Verfügung, so bleibt die Reaktion unvollständig, Schwefeldioxyd und Chlor gehen unverbunden durch die Apparatur. Das zeigen tatsächlich die Mengen der gebildeten Schwefelsäure, die viel kleiner sind als sie der zugeleiteten Menge schwefliger Säure nach sein müßten. In 10 Minuten sind entstanden 165 g H₂SO₄, während entstanden sein müßten 224 g, in 100 Minuten 655 g statt 2240 g, in 400 Minuten nur 1116 g statt 8960 g.

Die Versuche der nachstehenden Tabellen unterscheiden sich von den Versuchen der Tabelle 4 nur dadurch, daß sie bei höherer Temperatur, nämlich 70 und 90° im Reaktionsraume, durchgeführt sind.

Tabelle 5.

Zeit Minuten	Temp. Grad	Spez. Gew.	Gramm im Liter		
			H ₂ SO ₄	HCl	SO ₃
Anfang	60	1,119	—	254	—
25 Min.	76	1,245	238	254	11,2
70 "	66	1,382	588	122	7,9
160 "	61	1,536	985	12,3	4,8
340 "	60	1,636	1193	1,7	4,8

Tabelle 6.

Anfang	90	1,119	—	254	—
25 Min.	95	1,276	347	168	3,18
70 "	89,5	1,512	928	18,8	3,18
160 "	80	1,651	1191	4	6,36

Tabelle 7.

Anfang	87	1,119	—	254	—
70 Min.	92	1,472	781	42	14,3
190 "	79	1,625	1110	3,4	12,7
220 "	83	1,637	1149	1,8	15,9

Die höhere Temperatur beschleunigt die Reaktion sehr kräftig, das spezifische Gewicht der Schwefelsäure nimmt schneller zu, und die Salzsäure verschwindet schneller. Diese Verhältnisse stellt die Kurve C im Diagramm Fig. 4 graphisch dar. Bei den höheren Temperaturen verdampft allerdings auch schon etwas Wasser; bei dem Versuche der Tabelle 6 fand sich infolgedessen trotz des kurzen Kühlers eine Flüssigkeit mit 698 g Schwefelsäure und 127 g Chlorwasserstoff, die der Säuremenge im Reaktionskolben eigentlich zuzuzählen ist. Durch Verwendung eines langen, mit Glaskugeln gefüllten Rückflußkühlers wurde dieser Verlust vermieden (Tabelle 7). Die Konzentration der Schwefelsäure steigt stärker an, aber auch Wasser wird durch den Kübler zurückgehalten.

Trägt man die Zahlen der Tabellen 4—6 graphisch auf (Diagramm Fig. 5), so zeigt sich, daß die höhere Temperatur auf die Konzentration

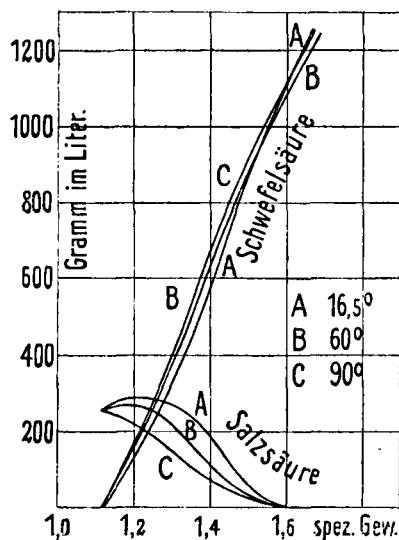


Fig. 5. Anreicherung der Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen.

der Schwefelsäure nur ganz wenig von Einfluß ist, der Salzsäuregehalt der Säuremischung nimmt aber bei der höheren Temperatur schneller ab.

Verwendung von Gasen, die mit Wasserdampf gesättigt sind.

Anstatt die trockenen Gase durch Wasser zu leiten, wurde versucht, die Gase mit Wasserdampf zu sättigen, und dann die nassen Gase miteinander zur Reaktion zu bringen. Wenn die beiden Gase je $\frac{1}{2}$ Mol H_2O mit sich führen, so müßte eigentlich im Reaktionskolben eine höchst konzentrierte Schwefelsäure entstehen. Es wurden einige solche Versuche angestellt, und zwar wurde die Sättigung der Gase mit Wasserdampf bei 40, 60 und 80° vorgenommen. Die Gasgeschwindigkeit betrug 200 ccm/min. Jeder Versuch dauerte 2 Stunden. Die Dauer spielt dabei aber eigentlich keine Rolle, denn in jedem Zeitschnitt wird ja dieselbe Wassermenge zugeführt, die Säurekonzentration müßte also immer dieselbe bleiben. Die Versuchsanordnung war folgende: die Gase aus den Bomben traten durch zwei mit Schwefelsäure beschickte Waschflaschen in je eine Kochflasche, in welcher Wasser auf der gewünschten Temperatur gehalten wurde. Die mit Wasserdampf gesättigten Gase traten dann durch Zuleitungsrohre in den leeren Reaktionskolben. Die Öffnungen der beiden Rohre lagen ziemlich tief und waren einander zugekehrt, so daß beim Ausströmen eine gute Durchmischung und lebhafte Umsetzung der beiden feuchten Gase eintreten mußte. Auf den Kolben war ein mit Glaskugeln gefüllter Kugelkühler aufgesetzt; die durch diesen hindurchgehenden

Tabelle 8.

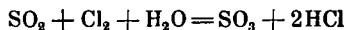
Temp. im Sättiger Grad	Spezifisches Gewicht	Gramm im Liter		Temperatur im Reaktionskolben Grad
		H_2SO_4	HCl	
80	1,590	1093	2,45	Ölbad 150
80	1,810	1593	—	210
60	1,550	995	—	Eis
40	1,533	962	—	—

Reaktionsprodukte und unabsozierten Gase mußten dann drei hintereinandergeschaltete, mit konzentriertem HCl beschickte Erlenmeyerkolben und dann 2 Zehnkugelrohre durchstreichen. Die Ergebnisse einiger solcher Versuche zeigt die folgende Tabelle 8.

Die Konzentration der erreichten Säure war bei den Versuchen, bei welchen die Sättigung bei 40 und 60° stattgefunden hatte, geringer als bei den früheren Versuchen, weil es, wie sich später zeigen wird,

stark an Wasser fehlte. Bei der Wasserdampfsättigung von 80° wurde bei einer Temperatur im Kolben von 150° eine ähnliche Konzentration an Schwefelsäure, nämlich 68% (54° Bé) erreicht wie früher, bei 210° im Kolben eine noch höhere, aber auch in diesem Falle ging die Stärke der Säure über 88% (64,4° Bé) nicht hinaus. Dagegen war die Menge der im Reaktionskolben erhaltenen Säure recht gering. Die Reaktion fand nämlich in der Hauptsache erst hinter dem Reaktionskolben in dem Absorptionsgefäß statt, und zwar reicherte sich im ersten Absorptionsgefäß die Säure ähnlich wie bei den früheren Versuchen an, dann entwichen auch hier unverbundene Gase, diese reagierten im nächsten Gefäß miteinander usf. Je nach der Dauer des Versuches gelangte also die Schwefelsäurebildung auch bis in die Zehnkugelrohre, während die Salzsäure mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration entweicht.

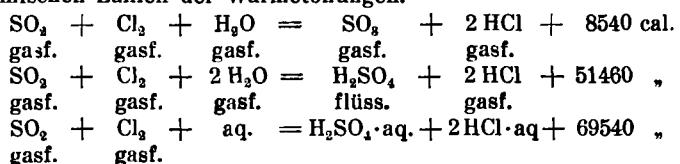
Der Sättigungsgrad der Gase mit Wasserdampf ist bei nachstehenden Temperaturen der folgende¹⁰⁾. Im Liter sind enthalten bei 40° 509 mg, bei 60° 130,6 mg, bei 80° 295,8 mg, bei 90° 428,2 mg und bei 100° 605,8 mg. Nach der Formel:



müssen je 1000 ccm SO_2 oder Cl_2 411,5 mg H_2O mit sich führen, wenn die Gase die zur Reaktion eben nötige Wassermenge mitbringen sollen. Das entspricht, unter der Voraussetzung, daß die Gase sich vollständig mit Wasserdampf sättigen können, einer Temperatur von 89°.

Bei den vorher angegebenen Versuchen sind also bei der Sättigung bei 40, 60 und 80° nur 50,9 oder 130,6 oder 295,8 g in den Gasen gewesen, die Wassermenge reicht also nicht für die Umsetzung aus, es müssen demnach Gase unverbunden aus dem Reaktionskolben austreten.

Die Versuche bei 80° wurden auch noch aus einem anderen Grunde ausgeführt, nämlich um festzustellen, ob die Angabe Massons, daß man bei Anwendung von nur 1 Mol. Wasser direkt Schwefeltrioxyd erhalten müßte, richtig ist oder nicht. Wenn sich überhaupt Schwefeltrioxyd bilden wollte, dann kann es sich nur bilden, wenn man mit der Wasserdampfsättigung unter 89° bleibt, weil dann das Wasser zur Bildung von Schwefelsäure nicht ausreicht. Die Versuche zeigen aber, daß Massons Annahme irrig ist, und sein Patent nur ein Schreibtisch-Patent war. Bei unseren Versuchen wurde kein Schwefeltrioxyd, sondern nur eine ziemlich wässrige Schwefelsäure erhalten. Wie ist das zu erklären? Die Antwort liefern die thermischen Zahlen der Wärmeverbindungen.



Die Reaktionswärme der Umsetzung beträgt nur 8540 cal. Bei der Addition von Schwefeltrioxyd an Wasser zur Bildung von Monohydrat entwickelt sich aber allein schon eine 2,5 mal so große Wärmemenge, nämlich 21300 cal. Hieraus ergibt sich ohne weiteres, daß der wirkliche eintretende Vorgang darin besteht, daß das sich zuerst bildende Schwefeltrioxyd sofort einen Teil des als Feuchtigkeit in den Gasen enthaltenen Wassers an sich reißt und diesen Anteil der eigentlichen Reaktion entzieht; infolgedessen bildet sich nur Monohydrat oder eine wässrige Schwefelsäure, aber niemals Schwefelsäureanhydrit, dabei müssen auch noch Schwefeldioxyd und Chlor unverbunden entweichen, da sie nicht mehr genug Wasser vorfinden.

Die Umsetzung von Schwefeldioxyd mit Chlor liefert praktisch also nur eine Schwefelsäure in der Stärke von Kammersäure oder Groversäure.

Vorschlag für die technische Ausführung der Reaktion.

Aus unseren Versuchen ergibt sich folgendes. Den beiden Gasen Schwefeldioxyd und Chlor muß, wenn sie quantitativ ausgenutzt werden sollen, immer genügend Wasser geboten werden, andernfalls entweichen die Gase unverbunden. Ist die Wasseraufzehrung zu reichlich, so wird zwar die Reaktion begünstigt, aber man erhält dann eine zu verdünnte Säure. Erreicht die Schwefelsäure eine gewisse Konzentration, so beginnt Salzsäure gasförmig auszutreten. Am zweckmäßigsten wählt man nicht reines Wasser als Reaktionsmittel, sondern die im Laufe des Prozesses entstehende Salzsäure. Die Salzsäure wird im Laufe des Prozesses vollständig aus der Schwefelsäure ausgetrieben und wird dann für sich in Wasser in der üblichen Salzsäureapparatur aufgefangen.

Für technische Zwecke wird die Umsetzung am besten in Reaktionstürmen, die mit säurefestem Material ausgesetzt sind, vorgenommen. Die Gase werden unten eingeführt, während von oben eine gleich-

¹⁰⁾ Landolt-Börnstein. Phys. chem. Tab. 1912 S. 869.

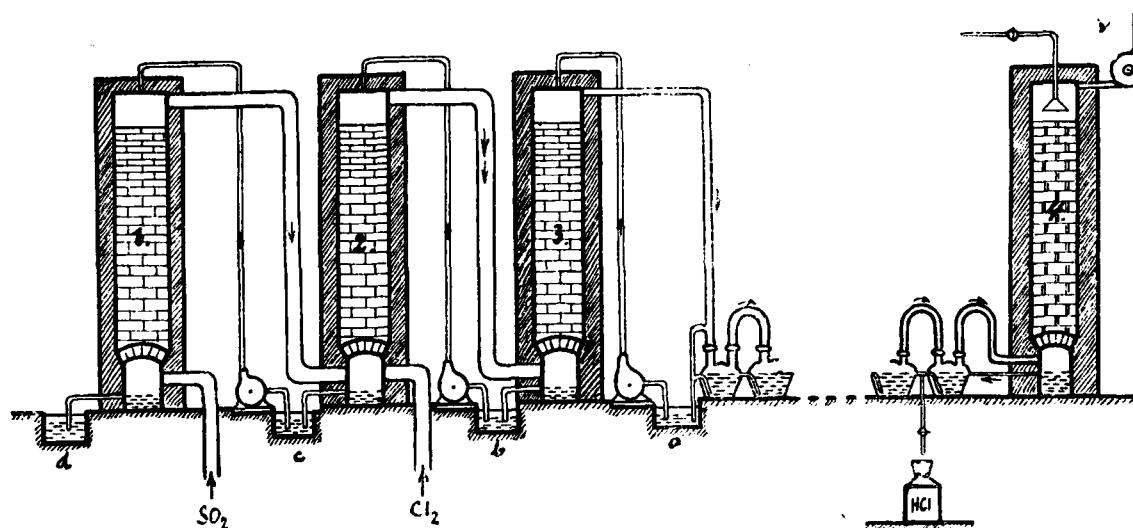


Fig. 6. Skizze einer Apparatur für die praktische Durchführung.

mäßige Berieselung mit Salzsäure oder Säuregemisch stattfindet; eine feine Zerstäubung statt der Berieselung würde vielleicht ebenso zweckmäßig sein. Auf alle Fälle müssen mehrere Türme hintereinander geschaltet werden, denn wenn auch in dem einen Turm die Hauptreaktion stattfindet, so gehen bei höherer Konzentration der Säure doch Gase unverbunden weiter und kommen erst im nächsten Turm zur Umsetzung. Die dabei entstehenden verdünnten Säuren werden zur Anreicherung immer wieder auf den vorhergehenden Turm aufgegeben. Auf diese Weise muß schließlich am Anfang eine verhältnismäßig konzentrierte Schwefelsäure erhalten werden, während am Ende Salzsäuregas austritt, welches in der üblichen Salzsäureapparatur aufgefangen und absorbiert wird. Praktisch kommt aber weiter noch hinzu, daß man das Chlorgas aus den elektrolytischen Bädern kalt verwendet, während die schweflige Säure als heißes Röstgas zur Verfügung steht, dessen fühlbare Wärme man zweckmäßig ausnützen wird. Würde man nun das heiße Röstgas und das kalte Chlor direkt im ersten Turm zusammenbringen, so würde die Reaktion zwar etwas lebhafter werden, der Enderfolg wäre aber doch nur eine verdünnte Schwefelsäure, die noch durch Salzsäure, Chlor und schweflige Säure verunreinigt wäre. Will man eine salzsäurefreie Schwefelsäure erzielen, so muß man, wie unsere Versuche zeigen, die Schwefelsäure so weit konzentrieren, daß sie wenigstens auf ein spezifisches Gewicht von 1,6 kommt. Das läßt sich erreichen, wenn noch ein besonderer Turm vorgeschaltet wird, in welchen die heißen Röstgase zunächst allein eintreten, und der mit der Säure des ersten Reaktionsturmes berieselst wird. Hierdurch erreicht man die vollständige Austreibung der Salzsäure und gleichzeitig eine Konzentration der Schwefelsäure ähnlich wie im Gloverturm. Die ablaufende Säure muß dann die Stärke von Groversäure haben, was nach unseren Versuchen erreichbar ist. Diesen Vorschlag des Vorturmes hat schon Tobler (Amer. Pat. 1332581) gemacht; eine Erwähnung dieses Apparaturvorschlags haben wir aber nur bei Coppadoro¹¹⁾ gefunden, in der deutschen Literatur ist derselbe anschließend nicht bekanntgeworden. Die obenstehende Skizze einer für praktische Zwecke geeigneten Apparatur (Fig. 6) haben wir unter Zugrundelegung des Toblerschen Vorschlags angefertigt.

Die heißen Röstgase treten in Turm 1; die Abgase aus Turm 1 und das frische Chlor werden in den Turm 2 eingeführt, in welchem die eigentliche Hauptreaktion vor sich geht. Der Vorturm 1 wird mit dem Säuregemisch von Turm 2 berieselst. Die aus Turm 2 austretenden noch unverbundenen Gase reagieren dann in Turm 3 mit dem Wasser der aus dem ersten Turm ablaufenden und auf Turm 3 gepumpten Salzsäure. Das von Turm 3 ablaufende dünne Säuregemisch wird auf Turm 2 gepumpt. An den Turm 3 schließt sich eine gewöhnliche Salzsäureabsorptionsanlage an, bestehend aus Reihen von irgendwelchen Turills mit dem üblichen Kondensations-schlüfturm 4 für die Beseitigung der letzten Salzsäurereste.

Bei der hohen Temperatur in Turm 1 wird kaum mehr schweflige Säure in der Schwefelsäure zurückbleiben, als in der handelsüblichen Schwefelsäure vorhanden ist. Weiter aber können auf Wunsch auch diese Reste, wie wir gefunden und gezeigt haben, leicht durch einen Luftstrom beseitigt werden. Freies Chlor ist nach unseren Versuchen nicht mehr in der Schwefelsäure anzutreffen.

Sorgt man für einen Chlorüberschuß beim Zusammenbringen der Gase, so wird auch keine schweflige Säure und keine Schwefelsäure

in der erzeugten Salzsäure anzutreffen sein. Die eventuelle Entfernung von Chlor aus Salzsäure kann nach D. R. P. 157044 des Konsortiums durch Ferrochlorid, Schwefelwasserstoff, Metallsulfide oder Holzkohle vor der Kondensation der Gase geschehen.

Die Höhe der Türme oder die Reaktionsoberfläche im Innern derselben ist natürlich für den Enderfolg von wesentlicher Bedeutung.

Zusammenfassung.

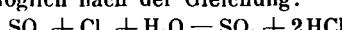
Die Umsetzung von Schwefeldioxyd und Chlor mit Wasser geht quantitativ vor sich. Es entstehen aber zunächst Säurenebel, die nur schwer zu kondensieren sind, und zwar Schwefelsäurenebel schwieriger als Säurenebel.

Für praktische Zwecke benutzt man zur Durchführung der Reaktion anstatt Wasser konzentrierte Salzsäure. Mit zunehmender Anreicherung der Mischsäure an Schwefelsäure nimmt der Salzsäuregehalt des Gemisches ab und verschwindet bei der Erreichung eines spezifischen Gewichtes von 1,6 fast vollständig. Die abgebenden Chlorwasserstoffgase werden für sich in der üblichen Salzsäureapparatur aufgefangen und auf Salzsäure verarbeitet.

Erhöhte Temperatur begünstigt den Reaktionsverlauf, ebenso feinste Zerstäubung des Wassers.

In der erhaltenen Schwefelsäure findet sich stets schweflige Säure gelöst, auch bei Verwendung eines Chlorüberschusses. Die vorhandenen Mengen von Schwefeldioxyd oder Chlor lassen sich durch einen Luftstrom aus der Schwefelsäure leicht fast restlos entfernen.

Es ist nicht möglich nach der Gleichung:



Schwefeltrioxyd herzustellen.

Die durch die Umsetzung:



praktisch erreichbare Konzentration der Schwefelsäure ist die von Kanimersäure oder Groversäure (66—88%).

[A. 78.]

Die Phosphorsäurefrage unter kritischer Berücksichtigung des Aereboe-Wrangellschen Düngungssystems').

Von Prof. Dr. F. HONCAMP, Rostock.

(Eingeg. am 10.5. 1923.)

Die Unentbehrlichkeit der Phosphorsäure als Pflanzennährstoff ist schon durch die ältesten Beobachtungen in der pflanzlichen Mineralstoffphysiologie einwandfrei festgestellt worden. Wie groß und stark das Phosphorsäurebedürfnis der Pflanzen ist und wie schnell sich die Phosphorsäureaufnahme vollzieht, geht nach F. Czapек aus folgendem hervor: „Setzt man einer Wasserkultur das gewöhnlich als Phosphor-

¹¹⁾ Unter dieser Aufschrift ist von O. Lemmermann eine Broschüre herausgegeben worden, in welcher eine Reihe von namhaften Agrikulturchemikern, wie Haselhoff, Hasenbäumer, Lemmermann, Mitscherlich, Nolte, Pfeiffer u. a., zu dem neuen Aereboeschen Düngersystem ohne Ausland-phosphate Stellung genommen haben. Da diese Frage von einschneidender Bedeutung nicht nur für die Phosphate verarbeitende, sondern auch für die gesamte chemische Düngerindustrie sowie für unsere Volks- und Landwirtschaft ist, habe ich in den obigen Ausführungen versucht, einen zusammenfassenden Überblick über den derzeitigen Stand der Phosphorsäurefrage zu geben und aus diesem Grunde auch eine Anzahl anderer einschlägigen Ausführungen und Betrachtungen berücksichtigt.“