

Elektronenzahl denen des Urans entsprechen.  $1,10^{-13}$  ist aber die Größenordnung der Kerne selbst. Jede weitere Vermehrung der Ladung und Elektronenzahl über das Uran hinaus würde daher zur Folge haben, daß die inneren Elektronenbahnen in der Sphäre des Kerns verlaufen würden. Hier liegt daher die Grenze der Existenzmöglichkeit von Atomen.

Aber noch eine Frage auf diesem Gebiete wird durch unsere Theorie einer möglichen Lösung zugeführt. Mit Recht hat man die Frage aufgeworfen, wie es denn denkbar ist, daß überhaupt heute noch radioaktive Elemente existieren. Nun bedarf es — wie eben dargelegt wurde — damit eine Kollision zustande kommt, der Mitwirkung der Elektronenhülle, welche die innersten Elektronen dem Kern zutreibt. Bei bestimmten Konstellationen reicht beim Uran die Summe der Kräfte gerade aus, um einen Einbruch des Elektrons in die Kernsphäre zu verursachen. Man kann sich vorstellen, daß dadurch eine Störung des Kerns, und der Beginn des Zerfalls bewirkt wird. Tritt die hierzu erforderliche Konstellation der äußeren Elektronen nur selten ein, so wird die Zerfallzeit eine lange sein, tritt sie häufig ein, so kann die Zerfallzeit sehr klein werden. Nun wissen wir, daß die Atome bei hohen Temperaturen einen oft sehr bedeutenden Verlust an äußeren Elektronen erleiden, daß sie stark ionisiert werden. Ein derartiger Zustand der Atome besteht z. B. wie Saha<sup>14)</sup> nachgewiesen hat, bei vielen Atomen, deren Spektren wir in den leuchtenden Sternen beobachten. Denken wir uns nun das Uran einer Anzahl seiner äußeren Elektronen beraubt, so würde damit die Wirkung der Hülle auf die innersten Bahnen verringert, diese also ein wenig erweitert werden. In einem Grenzfall, wie dem vorliegenden, dürfte dies gerade genügen, um die Kollision zu vermeiden. Daraus würde folgen, daß das stark ionisierte Uranatom beständig ist und daß erst, wenn bei abnehmender Temperatur die Elektronenzahl 92 annähernd erreicht ist, der radioaktive Zerfall beginnt. Ein solcher Moment müßte dann eingetreten sein, als auf der erkaltenden Erde die Uranminerale kristallisierten, also, wie ihr Gehalt an Uranblei zeigt, vor etwa einer Milliarde Jahren.

Ehe man in der Lage war, sich auf Grund der Bohrschen Theorie ein Bild dieser Erscheinungen zu machen, haben verschiedene Physiker<sup>15)</sup> die Hypothese verteidigt, daß Uran deshalb noch vorhanden sei, weil es sich stets von neuem bilde, es sei überhaupt der Ausgangspunkt für alle anderen Elemente, die daraus in sehr langen Zeiträumen durch radioaktiven Zerfall entstanden seien. Mit Recht bezeichnet Aston<sup>16)</sup>, gestützt auf seine Untersuchungen, diese Hypothese als „aussichtslos und irreführend“. Der Chemiker, an die Synthese des Komplizierten aus dem Einfachen gewöhnt, wird nicht im Zweifel sein, welcher Theorie er dem Vorzug geben soll, wenn er die Wahl hat zwischen dem geschilderten Aufbau der Atome aus Wasserstoff- und Heliumatomen und dem Abbau aus Uran oder gar einem hypothetischen Überuran. Durch die synthetische Auffassung ist heute der Weg zu einer Entstehungsgeschichte der Atome geöffnet.

[A. 157.]

## Der Chlorgehalt der synthetischen Salzsäure.

Von Prof. Dr. B. NEUMANN, Breslau.

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

(Eingeg. am 11.5. 1923.)

Seit einigen Jahren ist synthetische Salzsäure im Handel; sie wird in Deutschland von verschiedenen chemischen Firmen hergestellt, auch in England wird synthetische Salzsäure erzeugt.

Die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff zu Chlorwasserstoffgas läßt sich, wie jedem Chemiker aus der Vorlesung über Experimentalchemie bekannt ist, dadurch zustande bringen, daß man eins dieser beiden Gase in dem anderen brennen läßt. Apparaturen zur Ausführung solcher Versuche sind beschrieben in Heumann, „Anleitung zum Experimentieren“, 1904, S. 315, ebenso in Arendt-Doechner, „Technik der anorganischen Experimentalchemie“, 1910, S. 527. Es läßt sich danach sowohl Wasserstoff in Chlor wie umgekehrt Chlor in Wasserstoff verbrennen. Kürzlich hat auch F. Förster<sup>17)</sup> eine einfache Vorlesungsapparatur angegeben, durch welche Wasserstoff in Chlor verbrannt wird. Dabei kann leicht „völlig farbloses, nur wenig unverbrannten Wasserstoff enthaltendes Chlorwasserstoffgas, und von unverbrauchtem Chlor ganz freie Salzsäure erhalten“ werden.

Die Vorschläge zur technischen Durchführung dieser Art der Vereinigung von Wasserstoff mit Chlor begannen 1903 mit einem Amer. Pat. 779 998 von W. T. Gibbs, welcher beide Gase getrennt in eine kleine erhitzte Kammer, die zu zwei Dritteln mit feuerfestem Material gefüllt ist, leitet, wo die Entzündung und Umsetzung stattfindet. Bei schwachem Wasserstoffüberschüß verläuft die Verbrennung explosionslos, ist vollständig und liefert eine chlorfreie Salzsäure. In dem darauf folgenden D. R. P. 194 947 vom Jahre 1905 von J. L. Roberts wird allerdings behauptet, daß in der angegebenen Weise nach dem Gibbschen Verfahren „reine Salzsäure keinesfalls direkt erhalten werden kann“. Das Verfahren von Roberts beweckt „die Herstellung von Salzsäure aus molekularen oder ungefähr molekularen Mengen von Chlor und Wasserstoff in der Weise, daß die Gase durch besondere Rohre einem Verbrennungsraum zugeführt werden, in welchem sie unmittelbar nach dem Zusammentritt durch Entzündung zur Vereinigung gelangen“. „Die Flamme schlägt dann (nach der Entzündung) sofort zurück nach dem Vereinigungspunkt beider Gase, welche ruhig und gleichmäßig zu Salzsäure verbrennen.“ „Es vereinigen sich daher bei vorliegenden Verfahren beide Gase vollständig, so daß die neu dargestellte Salzsäure weder freien Wasserstoff noch freies Chlor enthält.“

Auf die Vorschläge, die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor mit Hilfe von Kontaktsubstanzen auszuführen, wird hier nicht eingegangen; vgl. hierzu die Arbeit von B. Neumann<sup>2)</sup>: „Die explosionslose Vereinigung von Chlor und Wasserstoff zu Salzsäure mit Hilfe von Kontaktsubstanzen“, wo auch die entsprechende Literatur angegeben ist.

Nach Angabe von G. Levi und Migliorini<sup>3)</sup> (1907) soll damals in französischen Chloralkaliwerken der Wasserstoff in besonderen Brennern in einer Chloratmosphäre verbrannt, und die entstandene chlorhaltige Salzsäure in die Anodenzenellen zur Verhinderung der Hypochloritbildung und zum Zwecke der Stromersparnis eingeleitet worden sein. Villani<sup>4)</sup> empfiehlt ebenfalls einen besonderen Brenner (großes Glasgefäß), in welchem vom Boden Chlor und ebenso Wasserstoff mit Luft eingeführt wird. Der Wasserstoff brennt in Chlor und es entsteht Salzsäure, allerdings mit einem unvermeidlichen Chlorfiberschusse. Explosionsgefahr ist dabei nicht zu verhindern. Levi und Migliorini bemühten sich deshalb, bessere Brenner zu konstruieren; sie füllten einen Glasbehälter mit Wasserstoff, ließen zwischen Platindrähten einen Induktionsfunken übergehen und leiteten Chlor ein. Dieses entzündet sich sofort und brennt ruhig im Wasserstoff, wenn genügend ( $\frac{1}{4}$ ) Überschuß davon vorhanden ist; die Salzsäure ist rein.

Der Vorschlag der Funkenzündung findet sich auch sonst wieder, und zwar vor und nach der Angabe von Levi und Migliorini. Die Soc. Ital. di Elettrochimica (Ital. Pat. 73 737) wollte 1904 schon reine synthetische Salzsäure dadurch herstellen, daß sie gleiche Volumina Wasserstoff und Chlor, durch Kolbenhub in einen Zylinder einsaugt, das Gasgemisch durch Funken zündet, und das salzsäure Gas wieder herausdrückt, welches dann in Kondensationstürmen zur Absorption kommt. Eine ähnliche Idee verfolgt Baumann im D. R. P. 301 303 (1916), der ebenfalls molekulare oder nahezu molekulare Mengen Chlor und Wasserstoff in einem Explosionsmotor, eventuell unter Zunischung von Salzsäuregas zu dem Gasgemisch (D. R. P. 305 306), durch Funken zur Entzündung bringt.

Waldesbühl hat (Schweiz. Pat. 77 537) vorgeschlagen, zur gefahrlosen Verbrennung das Chlor mit großem Wasserstoffüberschüß unter Druck durch ein poröses Diaphragma zu drücken und dann die Entzündung durch glühendes Platin oder Kohle zu bewirken.

A. Engelstad (Amerik. Pat. 1 112 910 [1914]) führt die Gase in eine Verbrennungskammer, in welcher die notwendige Temperatur durch Verbrennen von Wasserstoff mit Luftsauerstoff erzeugt wird. Die Zündung des Wasserstoffs erfolgt durch Funken. Da also ein Teil des Wasserstoffs mit Sauerstoff zu Wasser verbrennt, weiter ein anderer Teil Wasserstoff als Überschuß vorhanden sein muß, so kann nur ein Teil des Elektrolytchlorls auf diese Weise verarbeitet werden. Es entweichen Chlorwasserstoff, Wasserstoff und Wasserdampf aus der Kammer, die zur Kondensation durch eine Kühlslange gehen.

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik (Engl. Pat. 525 206 [1920], D. Prior [1919]) will die Zündung des Gasgemisches an der Stelle des Zusammentreffens der Gase durch eine Zündflamme, die vorzugsweise durch Chlor und Wasserstoff gespeist wird, vornehmen. E. Nicoli (Franz. Pat. 522 754 [1920]; Engl. Pat. 159 869 [1921]) verwendet bei der Verbrennung von Wasserstoff in Chlor eine ständig brennende Sicherheitsflamme (brennender Wasserstoff).

<sup>14)</sup> Ztschr. f. Phys. 5, 40 [1921].

<sup>15)</sup> z. B. van den Broek, Harkins, Kohlweiler, Nernst.

<sup>16)</sup> Ztschr. f. Elektroch. 1923, 64.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 11: 21, 613.

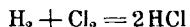
<sup>3)</sup> Gazz. Chim. Ital. 37, 122 [1907].

<sup>4)</sup> Soda caustica, Milano 1904, 33.

Nach dem grundlegenden Patente von Roberts ist demnach bei uns die Herstellung synthetischer Salzsäure an sich nicht mehr patentierbar, es können höchstens noch apparative Einzelheiten für die Vereinigung der Gase unter Schutz gestellt werden. In dieser Beziehung haben sich auf den verschiedenen Werken eigene Verfahren ausgebildet, deren Einzelheiten nicht öffentlich bekannt sind.

In einigen der vorher erwähnten Patentbeschreibungen ist als besonderer Vorzug die Möglichkeit der Erzeugung einer chlorfreien Salzsäure angegeben. Unter gewissen Bedingungen entsteht also in der Praxis anscheinend immer eine chlorhaltige Salzsäure. Die Angaben hierüber widersprechen sich aber. Nachstehende Betrachtungen und Versuche sollen deshalb dorthin, unter welchen Bedingungen chlorfreie oder chlorhaltige Salzsäure bei der synthetischen Erzeugung von Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff entstehen.

Zunächst ist bekannt, daß die Reaktion



nicht vollständig nach rechts abläuft, sondern nur zu einem Gleichgewicht führt, bei dem mit steigender Temperatur ein wachsender Anteil der Gase unverbunden bleibt. Der Dissoziationsgrad ist experimentell bestimmt. Nach Löwenstein<sup>5)</sup> sind bei 1537° 0,274%, nach Bodenstein<sup>6)</sup> bei 1000° 0,02%, bei 2000° 0,8% der Salzsäure in ihre Bestandteile zerfallen. Es entsteht also zunächst die Frage, welche Temperatur überhaupt bei der Vereinigung von Chlor und Wasserstoff zu erreichen ist. Hieraus würde man entnehmen können, wie groß höchstens die Dissoziation sein kann.

Verbrennt 1 cbm Wasserstoff mit 1 cbm Chlor zu 2 cbm Chlorwasserstoffgas, so werden 982 Cal. Wärme frei. Die theoretische Höchsttemperatur der Flamme ergibt sich hiernach zu

$$\frac{982}{0,362} = 2710^{\circ}.$$

Berücksichtigt man dabei die Dissoziation des Salzsäuregases, welche bei 2700° etwa 2,0% betragen dürfte, und ebenso die Dissoziation des Chlors (Pier<sup>7)</sup>), so erhält man

$$t = \frac{0,98 \cdot 982}{(0,98 - 0,362) + (0,01 \cdot 0,362) + (0,01 \cdot 0,469)} = 2648^{\circ}.$$

Diese Angabe bezieht sich aber nur auf die Vereinigung von reinem Wasserstoff mit reinem Chlor, und zwar von äquivalenten Mengen der beiden Gase. Ist das eine Gas luftfähig, dann verbrennt auch ein Teil des Wasserstoffs mit Luft und die Wärmeverhältnisse ändern sich.

Verbrennt 1 cbm Wasserstoff mit  $\frac{1}{2}$  cbm Sauerstoff, so ist

$$t = \frac{2570 - 0,775}{(0,775 - 0,750) + (0,225 - 0,385)} = 2982^{\circ}$$

Es wird dabei also, unter Berücksichtigung der Dissoziation des Wasserdampfes, die bei der zu erreichenden Temperatur etwa 22,5% beträgt (bei Verwendung der neueren Zahlen der spezifischen Wärmen nach Neumann<sup>8)</sup>), theoretisch eine Flammtemperatur von 2982° erreicht, die noch höher ist als die von Chlor und Wasserstoff. Die Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff muß also noch leichter vor sich gehen als die von Wasserstoff und Chlor.

Steigt bei der Verbrennung äquivalenter Mengen Chlor und Wasserstoff die Temperatur bis auf 2648° an, dann müßten rund 2% der Gase unverbunden nebeneinander bestehen bleiben. Diese Dissoziation ist aber für den praktischen Erfolg ganz ohne Einfluß, d. h. hiervom kann der Chlorgehalt der entstehenden Salzsäure nicht herführen, da sich bei der Abkühlung die dissozierten Anteile, wie Bodenstein und Geiger gezeigt haben, sehr rasch wieder vereinigen.

Der in der synthetischen Salzsäure bisweilen anzutreffende Chlorgehalt muß also auf andere Ursachen zurückgeführt werden. Grund ist ein Luftgehalt in den Gasen bei der Verbrennung.

Verbrennt luftfreies Chlor mit äquivalenten Mengen oder einem Überschuß von luftfreiem Wasserstoff, so kann kein Chlor im Überschuß bleiben und es entsteht chlorfreie Salzsäure; verbrennt jedoch ein Gemisch von Chlor, Wasserstoff und Luft, so kann der Wasserstoff sich sowohl mit dem Chlor wie mit dem Sauerstoff vereinigen, der Stickstoff bleibt indifferent. Wie die Verbrennungsverhältnisse sich gestalten, hängt ganz von dem Mengenverhältnis des Wasserstoffs zum Chlor und Sauerstoff ab. Reicht die Wasserstoffmenge für die Verbrennung beider Gase, d. h. für Chlor und Sauerstoff, aus, so entstehen Salzsäuregas, Wasserdampf und eventuell überschüssiger Wasserstoff; auch in diesem Falle muß chlorfreie Salzsäure erhalten werden. Das läßt sich auch experimentell bestätigen.

<sup>5)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 54, 725 [1906].

<sup>6)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 49, 79.

<sup>7)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 62, 385; 68, 759.

<sup>8)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1920, 141.

Reicht der Wasserstoff aber nicht für Chlor und Sauerstoff aus, dann haben wir Salzsäuregas und Wasserdampf neben freiem Chlor und Sauerstoff in den Endgasen. Harker<sup>9)</sup> hat schon früher über das Verteilungsverhältnis des Wasserstoffs in solchen Gasgemischen Untersuchungen angestellt. Er hat zu einem Gemisch von 50 Vol.-% Wasserstoff und 50 Vol.-% Sauerstoff steigende Mengen Chlor zugesetzt, das Gemisch zur Explosion gebracht und die entstehende Salzsäure bestimmt. Seine Zahlen sind für unseren Zweck nicht verwendbar; aus seinen Betrachtungen läßt sich aber schon erkennen, daß die hier eintretenden Verteilungsverhältnisse sich nach dem Gleichgewichtsverhältnis des Deacon-Prozesses einstellen werden.

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2[\text{Cl}_2]^2}{[\text{HCl}]^4[\text{O}_2]^2}$$

Man kann sich den Vorgang auch so vorstellen, daß sich zuerst aus Chlor und Wasserstoff Salzsäure bildet und auf diese der Luftsauerstoff einwirkt, wobei Chlor unter Wasserbildung abgespalten wird. Der Stickstoff wirkt dabei nur als Verdünnungsmittel.

Mit der Gleichgewichtskonstante des Deacon-Prozesses haben sich Nernst<sup>10)</sup>, Haber<sup>11)</sup>, V. von Falkenstein<sup>12)</sup> und Treadwell<sup>13)</sup> näher beschäftigt. Nach einer Zusammenstellung von Treadwell ergibt sich folgende Übersicht über die ermittelten Werte des log. K der Gleichgewichtskonstante:

	log g K (v. Falkenstein)	log g K. (Treadwell)	log g K. (Nernst)
352° C	2,69	2,68	2,49
480	1,38	1,37	1,34
650	-0,38	-0,43	-0,40
1556	-4,87	-3,67	-3,04
1882	-5,68	-4,17	-3,47
1984	-5,9	-4,3	-3,64

Der log K wird bei ungefähr 600° = 0; er beträgt nach Treadwell bei 25° = +13,28, bei 1984° = -4,30. Bei 600° wird also die Konkurrenz zwischen Chlor und Sauerstoff um den vorhandenen Wasserstoff zum Stillstand kommen, denn bei dieser Temperatur sind Chlor und Sauerstoff gleich starke Oxydationsmittel. Unterhalb dieser Temperatur hat der Sauerstoff die stärkere Verwandtschaft zu Wasserstoff, oberhalb 600° das Chlor; unterhalb 600° überwiegt also die Neigung zur Chlorbildung, oberhalb 600° die Neigung zur Salzsäurebildung.

Beim Deacon-Prozeß bezeichnet man als „Zersetzunggrad“ x das Verhältnis von  $\text{Cl}_2 : \text{HCl}$  im Gleichgewichtszustande. Nach Haber und von Falkenstein gilt dann für trockene Gasgemische die Beziehung

$$K = \left( \frac{x}{2(1-x)} \right)^4 \cdot \frac{1}{p\text{O}_2}, \text{ wobei}$$

$$p\text{O}_2 = \frac{\text{O}_2 - \frac{x}{4} \text{HCl}}{\text{O}_2 - \frac{x}{4} \text{HCl} + \text{HCl} + \text{N}_2} \cdot \frac{B}{760}$$

B ist Barometerstand,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{HCl}$  Prozentgehalte im Gasgemisch. Treadwell gibt für den log K folgende Formel an:

$$\log K = \frac{6034}{T - 6,972}$$

Will man aus dieser Formel für ein bestimmtes T das dazugehörige K berechnen, und dann nach der Haberschen Gleichung für eine angenommene Ausgangskonzentration an Sauerstoff, Stickstoff und Chlorwasserstoff den Zersetzunggrad x, so kommt man auf eine Gleichung 5. Grades für x. Es ist deshalb bequemer, den umgekehrten Weg zu gehen und aus einem bestimmten Anfangsgemisch und einem angenommenen Zersetzunggraden nach Haber K zu berechnen und daraus nach Treadwell die zugehörige Temperatur zu ermitteln.

Folgendes Beispiel soll die Rechnung zeigen.  $x = 0,16$ . Zu einem Gemisch aus 50% Chlor und 50% Luft werden zur Verbrennung 50% Wasserstoff zugesetzt. Es entstehen daraus 100 Vol.  $\text{HCl} + 10 \text{Vol. O}_2 + 40 \text{Vol. N}_2$ . In 100 Vol. sind also 66,66%  $\text{HCl}$ , 26,66%  $\text{N}_2$  und 6,66%  $\text{O}_2$  enthalten.

$$p\text{O}_2 = \frac{\text{O}_2 - \frac{x}{4} \text{HCl}}{\text{O}_2 - \frac{x}{4} \text{HCl} + \text{HCl} + \text{N}_2} = \frac{6,66 - 2,66}{100 - 2,66} = \frac{4}{97,34}$$

<sup>9)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 9 S. 697.

<sup>10)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 15, 689.

<sup>11)</sup> Thermodynamik der Gasreaktionen S. 163.

<sup>12)</sup> Ztschr. f. physik. Chem. 59, 313; 65, 372.

<sup>13)</sup> Ztschr. f. Elektrochem. 23, 617.

$$p_{O_2} = 0,45 = \frac{9}{20}$$

$$\frac{1}{K} = \frac{16 \cdot 100 \cdot 20}{100 \cdot 2 \cdot 84 \cdot 9} = \frac{40}{189}$$

$$\log g K = -2,6976$$

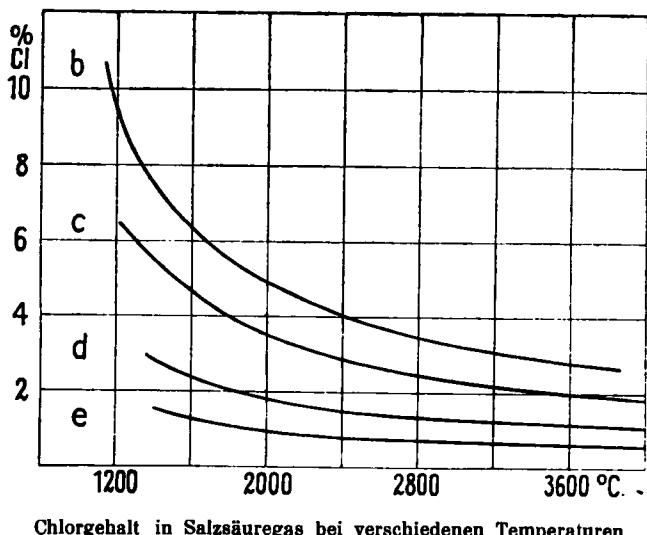
$$\text{Da ferner } \log g K = \frac{6034}{T - 6,9720} \text{ ist, so ist}$$

$$T = \frac{6034}{6,9720 - 2,6976} = 1411^{\circ}$$

In dieser Weise habe ich für drei verschiedene Zersetzungsgrade  $x = 0,16$ ,  $x = 0,08$  und  $x = 0,04$  für verschiedene Gasgemische, bei denen das Chlor mit wechselnden Mengen Luft versetzt ist, und bei denen die zugesetzte Wasserstoffmenge genau so groß ist, wie die vorhandene Chlormenge, die zugehörigen Temperaturen und den Gehalt an freiem Chlor im Endgas berechnet. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse:

	Chlorluftgemisch			Zusammensetzung des Gasgemisches vor der Verbrennung				
	Cl	H	O	N				
a) 70 % Cl + 30 % Luft	41,18	41,18	3,53	14,12				
b) 50 % " + 50 % "	33,33	33,33	6,66	26,66				
c) 25 % " + 75 % "	20,00	20,00	12,00	48,00				
d) 10 % " + 90 % "	9,09	9,09	16,36	65,45				
e) 5 % " + 95 % "	4,75	4,75	18,1	72,4				
	$x = 0,16$	$x = 0,08$	$x = 0,04$					
T	C freies Cl	T C freies Cl	T C freies Cl					
a) 1093°	820°	13,2%	1936°	1663°	6,6%	3352°	3079°	3,3%
b) 1411°	1138°	10,7%	2155°	1882°	5,3%	4145°	3872°	2,6%
c) 1503°	1230°	6,4%	2441°	2168°	3,2%	5057°	4784°	1,6%
d) 1635°	1362°	2,9%	2952°	2819°	1,5%	5319°	5046°	0,7%
e) 1680°	1407°	1,5%	2651°	2381°	0,8%	6062°	5789°	0,4%

Diese Ergebnisse sind in beistehendem Diagramm graphisch aufgezeichnet. Man sieht daraus, daß in ganz armen Chlorgasen beim Verbrennen mit einer Wasserstoffmenge, die nur eben für das Chlor ausreichen würde, der Prozentgehalt an freiem Chlor im Endgas sehr gering sein würde; er nimmt zu, wenn das Chlor-Luftgemisch an Chlor



reicher wird. Bei einem so chlorarmen Gase, wie unter e) angegeben, kann aber, wenn nur mit der eben ausreichenden Wasserstoffmenge verbraucht wird, die für den Zersetzungsgrad  $x = 0,16$  erforderliche Temperatur gar nicht erreicht werden; man müßte also dem Chlor-Luftgemisch mehr Wasserstoff zur Verfügung stellen, um eine heiße brennbare Flamme zu erhalten. Aus der graphischen Aufzeichnung läßt sich ohne weiteres erkennen, daß bei Verbrennungstemperaturen von etwa 2000 bis 2600° der Gehalt an freiem Chlor im Endgas sich nur zwischen 0,5 und 5% bewegen kann.

<sup>11)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1922, 130.

Entspricht der Wasserstoffzusatz annähernd dem Chlorgehalte, so berechnet sich die Verbrennungstemperatur bei 10%igem Chlorgas zu nur 560°, bei 5%igem Chlorgas sogar nur zu 308°; die Deacon-Reaktion ist bei diesen Temperaturen noch recht unvollkommen<sup>14)</sup>, ebenso ist auch die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor recht unvollständig<sup>15)</sup>, wie ich in früheren Arbeiten gezeigt habe. Chlor tritt in der entstehenden Salzsäure höchstens spurenweise auf<sup>16)</sup>.

Bemüht man die Wasserstoffmenge so groß, daß sie für das Chlor und den Sauerstoff ausreicht, so beträgt die erzielbare Flammen-temperatur auch schon bei einem 5%igen Chlorgase 2250°.

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich, daß der Chlorgehalt des entstehenden Salzsäuregases bei Verwendung von lufthaltigem Chlor sich praktisch zwischen 0 und wenigen Prozenten bewegt.

Zur Bestätigung dieser Auseinandersetzungen wurde folgende experimentelle Prüfung vorgenommen. Über einen gewöhnlichen Schweißbrenner war ein mit Wasserglas und Asbest gedichteter Stopfen geschoben, auf welchem eine Glashaut mit einem Abzugsrohr gasdicht aufgesetzt wurde. An das Abzugsrohr schlossen sich hinter einem Umschalttahen mehrere Reihen Waschflaschen an, die mit Jodkalium-Stärke-Lösung beschickt waren, und die nach Belieben abwechselnd eingeschaltet werden konnten. Durch das innere Rohr des Brenners wurde das Chlor, durch das äußere Rohr der Wasserstoff eingeführt. In die Wasserstoffzuleitung war ein Rotameter eingeschaltet: in die Chlorleitung wurde ein T-Stück eingesetzt, und diese Abzweigung mit einer Sauerstoffbombe verbunden. Chlor und Wasserstoff wurden ebenfalls aus Bomben entnommen.

Zuerst wurde der Wasserstoff an der Luft entzündet, die Haube aufgesetzt, dann Chlor zugegeben, bis ein scharf begrenzter Flammenkern von fahler Farbe sich ausbildete. Nun wurde unter Variation der Mengenverhältnisse der beiden Gase und unter Zusatz von Sauerstoff eine Anzahl verschiedener Versuche ausgeführt:

1. Nach der Entzündung des Wasserstoffs und der Ausbildung der fahlen Chlor-Wasserstoffflamme wurde der Chlorstrom konstant gehalten, und die Wasserstoffmenge, gemessen durch das Rotameter, so weit vermindert, daß sie eben nur noch für die angewandte Chlormenge ausreichte. In den mit Jodkalium-Stärke-Lösung beschickten Waschflaschen trat, so lange auch nur der geringste Wasserstoffüberschuß vorhanden war, während längerer Zeit keine Blaufärbung in den Waschflaschen ein; dagegen war sofort freies Chlor im Salzsäuregas nachweisbar, sobald die Wasserstoffmenge der Chlormenge nicht mehr äquivalent war.

2. Nun wurde das Verhältnis von Chlor und Wasserstoff so eingestellt, daß eben noch ein geringer Wasserstoffüberschuß vorhanden war und noch keine Blaufärbung eintrat. Jetzt wurde dem Chlorstrom Sauerstoff zugeführt, wodurch der fahle Kern einen leuchtenden blauen Mantel erhielt. Bei sehr kleinen Sauerstoffmengen trat noch kein freies Chlor auf; wurde jedoch die Sauerstoffmenge vergrößert, so nahm die Flamme eine fahle hellgrüne Farbe an und in den Gasen konnte sofort freies Chlor festgestellt werden. Gleichzeitig machte sich in den Rohren eine lebhafte Wasserdampfkondensation bemerkbar.

3. Hielt man die Sauerstoff-Chlor-Menge konstant, und vergrößerte den Wasserstoffzusatz bis zu dem Punkte, wo er für das ganze Chlor und den ganzen Sauerstoff ausreichte oder dieselben übertraf, so verschwand das Chlor wieder aus den Gasen, und es entstand nur noch reine chlorfreie Salzsäure. Derselbe Gang konnte ebenso mit demselben Erfolge auch rückwärts verfolgt werden.

Das Ergebnis obiger Betrachtungen und Versuche ist also folgendes:

1. Bei Verbrennung äquivalenter Mengen von reinem (luftfreiem) Chlor und Wasserstoff oder bei Überschuß des letzteren, entsteht nur chlorfreie Salzsäure.

2. Bei Zutritt von Luft oder bei Verwendung lufthaltiger Gase läßt sich auch eine chlorfreie Salzsäure erzielen, wenn man die Wasserstoffmenge so groß wählt, daß sie zur Verbrennung von Chlor und Sauerstoff ausreicht.

3. Reicht der Wasserstoff nicht für alles Chlor und allen Sauerstoff aus, dann tritt Chlor in den Salzsäuregasen auf, indem sich ähnliche Verhältnisse wie beim Deacon-Prozeß einstellen. Unter bei der Chlorverbrennung möglichen Temperaturverhältnissen kann jedoch die dabei entstehende Chlormenge schlimmstenfalls einige wenige Prozente vom Salzsäuregas erreichen.

[A. 113.]

<sup>15)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1921, 613.

<sup>16)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1921, 620.