

Verhaltens im Feuer zu den wichtigen Aufgaben der Porzellanwissenschaft gehört.

Dient das Färben und Bemalen von Porzellan bei Kunst- und Gebrauchsgegenständen auch nur der Erreichung bestimmter künstlerischer Wirkung und damit der Werthebung des Stückes, so hat bei technischem Porzellan die Farbe eine besondere praktische Bedeutung. Beispielsweise werden Porzellanfreileitungsisolatoren für Überlandstrecken vielfach mit einer gefärbten Glasur versehen, die dem Isolierkörper eine Art Schutzfärbung (meist grün oder braun) verleihen sollen. Denn immer noch werden Fälle bekannt, bei denen Porzellanisolatoren durch Gewehrschüsse, die teils zufällig, teils aus Boswilligkeit abgegeben werden, zerstört werden, womit dann gewöhnlich eine längere Stilllegung des betreffenden Versorgungsgebietes verbunden ist. Rauher noch scheinen die Sitten in dieser Hinsicht im „wilden Westen“ zu sein, denn in den amerikanischen Abnahmebedingungen für Hochspannungsisolatoren sind sogar Prüfvorschriften für Schußfestigkeit enthalten, so daß die Porzellanfabriken dort teilweise mit besonderen Schießständen ausgerüstet sind. Allgemein bekannt dürften die farbigen Isolatoren für Hausinstallation sein (Wandschalter und andere) wobei bemerkt sei, daß die dort meist bevorzugte schwarze Tönung mit zu den schwierigsten keramischen Farben überhaupt gehört.

Dem Studium der keramischen Farben hat sich in letzter Zeit besonders die Staatliche Porzellanmanufaktur Meißen und ihr Chemiker Dr. W. Funk eingehend gewidmet. Letzterer teilt einiges über „Muffelfarben“ mit, das sind diejenigen Farbkörper, die auf das fertige, glasierte und gebrannte Porzellan aufgetragen werden und in einem neuen (Muffel-) Brände zur Entwicklung kommen. Unter Betonung der engen Beziehungen zwischen der Industrie feinkeramischer Waren und der keramischen Farbenfabrikation versucht er an Hand verschiedener Beispiele aus der Praxis nachzuweisen, daß die Industrie keramischer Farben auch heute noch von manchen Verbrauchern hinsichtlich ihrer Arbeitsmethoden und ihrer Erzeugnisse nicht mit dem richtigen Verständnis beurteilt wird. Er erörtert dann, welche Ansprüche an die Beschaffenheit keramischer Aufglasurfarben man mindestens stellen muß und welche man höchstens stellen darf, wobei er seine Ausführungen durch zahlreiche Betriebsproben belegt. Vor allem wird untersucht, warum die keramischen Aufglasurfarben im Vergleich zu den Anilinfarben gleicher Stellung im Farbkreise in vielen Fällen hinsichtlich ihres Farbtones weniger rein und klar sein können. Eine wesentliche Rolle spielen hierbei gewisse Zusätze, die die Farbgläser trüben, deren Anwesenheit aber aus verschiedenen Gründen notwendig ist. Zum Schluß wird die Herstellung der roten, besonders der sogenannten Goldpurpurfarben besprochen und vor allem betont, daß die deutsche feinkeramische Industrie nicht nötig habe, keramische Farben aus dem Auslande zu beziehen, da die deutsche Fabrikation den ausländischen Farben durchaus gleichwertige Erzeugnisse liefere und, soweit dies nötig erscheine und verlangt werde, sich gewiß auch noch weiter als bisher besonderen Wünschen der deutschen Feinkeramik anpassen werde. —

Zum Schluß sei es gestattet, noch kurz auf eine neue Arbeit hinzuweisen, die sich zwar nicht mit dem Porzellan selbst, indessen mit den wichtigsten und unentbehrlichsten Hilfsgeräten bei der Porzellanherstellung, den Brennkapseln, beschäftigt. Dem Wesen des Porzellans nach lassen sich die brennfertigen Stücke nicht einfach in den Ofen setzen, einmal wegen der dann zu geringen Raumausnutzung desselben, sodann kann man sie infolge der im Feuer erweichenden Glasur nicht, wie beispielsweise

Mauerziegel, einfach übereinander schichten. Schließlich müssen die Kapseln die Ware gegen Verunreinigungen, die bei dem Brennvorgange nicht zu vermeiden sind, schützen. Diese Hilfsgeräte sind demzufolge den verschiedenartigsten thermischen und mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt, so daß nur bestes und hochfeuerfestes Schamottematerial für ihren Aufbau verwendet werden kann. Da nun die zur Schamotte verwendeten Tone auch in den hier zu stellenden Bedingungen je nach ihrer Art und Vorkommen verschiedenartige Eigenschaften aufweisen, war es wichtig, durch systematische Untersuchungen diese Verhältnisse mit Rücksicht auf die Brauchbarkeit für Porzellanbrennkapseln zu klären. Weiter spielt dabei, neben der Auswahl der Tone, auch die Korngröße und Menge der Schamotte, die Aufbereitung der Masse und die Wirkung bestimmter Zusätze eine ausschlaggebende Rolle.

Über alle diese Sonderfragen ist bisher verhältnismäßig wenig gearbeitet worden; es ist demzufolge zu begrüßen, daß sich neuerlich Dr. J. Dörfner, Meiningen, in eingehender Weise dieser mühevollen Aufgabe unterzogen hat. Seine Arbeit behandelt die Einführung zweckmäßiger Versätze für Schamottekapseln und gibt Richtlinien für die geeignete Aufbereitung der Masse. Weiter wird auch der richtigen sachgemäßen Herstellung der Kapseln im Fabrikationsgange besondere Aufmerksamkeit geschenkt. —

Zu den wichtigsten Problemen bei der Durchforschung der Vorgänge bei der Porzellanbildung gehört, neben den vorstehend behandelten Gebieten, (Rohstoffe und Zusammensetzung der Masse), auch die Erkenntnis der Erscheinungen im Hochfeuer des Glattofens. Über dieses Gebiet sind ebenfalls in den letzten Jahren verschiedene bemerkenswerte Forschungsarbeiten geleistet worden, so daß man sich schon verhältnismäßig weit an die restlose Klärung dieser Vorgänge herangearbeitet hat. Aus dem physikalischen Gemisch verschiedener Steine und Erden erfolgt im Feuer die chemische Reaktion zu der silicatchemischen Verbindung, die wir als Porzellan mit seinen spezifischen Eigenschaften bezeichnen. Aus diesen Beobachtungen heraus müssen auch die von Zeit zu Zeit auftauchenden Verfahren der „Porzellanherstellung auf kaltem Wege“ als Utopie bezeichnet werden. Es kann sich dabei immer nur um einen Ersatz, nie jedoch um ein echtes Porzellan im silicatchemischen Sinne handeln.

[A. 244.]

Die Umsetzung von Chlor mit Wasserdampf zu Salzsäure bei Gegenwart von Kohle.

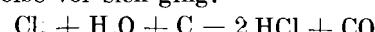
Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN und

Dipl.-Ing. RICHARD DOMKE.

Institut für chemische Technologie der Technischen Hochschule
Breslau.

(Eingeg. 13. Dez. 1925.)

Auf die Umsetzung von Chlor mit Wasserdampf bei Gegenwart von Kohle hat zuerst R. Lorenz¹⁾ 1895 hingewiesen. Er erhitzte ein Porzellanrohr, das mit grobkörniger Holzkohle oder Koks gefüllt war, auf ganz schwache Rotglut und leitete durch das Rohr ein Gemisch von Chlor und Wasserdampf. Die Gase setzten sich dabei quantitativ zu Salzsäure um, was nach seiner Ansicht in folgender Weise vor sich ging:

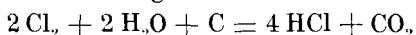


A. Naumann und F. G. Mudford²⁾ wiederholten die Umsetzung, bestritten aber, daß sich fast aus-

¹⁾ Z. anorg. Ch. 10, 74 [1895].

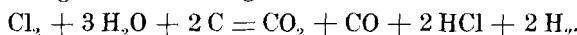
²⁾ Z. ang. Ch. 10, 197 [1897].

schließlich Kohlenoxyd bildet. Nach ihrer Meinung entsteht primär quantitativ Kohlensäure, die sekundär teilweise zu Kohlenoxyd reduziert wird, wofür die Länge der Kohlenschicht, die Höhe der Temperatur und die Strömungsgeschwindigkeit von Einfluß sind. Mit zunehmender Länge der Kohlenschicht und steigender Temperatur verschiebt sich das Verhältnis zugunsten des Kohlenoxyds. Sie halten die Gleichung:

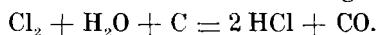


für die richtigere.

Später hat O. Nagel³⁾ die Reaktion wieder aufgenommen. Nach seinen Versuchen läßt sich die Reaktion durch folgende Gleichung ausdrücken:



Wird die Reaktion bei 1000° mit überschüssiger Kohle ausgeführt, so reduziert der Wasserstoff das Kohlenoxyd, und die Reaktion verläuft wie folgt:



Er macht auch gleich Angaben für die technische Durchführung des Prozesses. Die Reaktion soll in einem mit Wasserverschluß versehenen Generator, der 60 cm hoch mit Koks beschickt ist, vor sich gehen; der Koks wird heißgeblasen, das Gebläse abgestellt, und das Wasserdampf-Chlorgemisch mit einem Dampfstrahlgebläse eingeführt. Nach 5 Minuten wird das Gasgemisch wieder abgestellt und der Koks von neuem 1 Minute lang heißgeblasen. Alle Stunden wird etwas Koks nachgefüllt.

In neuerer Zeit findet sich diese Reaktion zur Herstellung von Salzsäure auch in der Patentliteratur.

H. W. Paulus, R. Hill und Royal Baking Powder Co.⁴⁾ haben ein amerikanisches Patent genommen zur Darstellung von Salzsäure und Kohlenoxyd, wobei Wasserdämpfe und Chlor in bestimmten Mengen in einem luftdicht verschlossenen Behälter über glühende Kohlen geleitet werden unter Zugabe von soviel Luft, daß die Kohle auf der nötigen Reaktionstemperatur erhalten bleibt.

Ein Patent der Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co.⁵⁾ befaßt sich ebenfalls mit der Darstellung von Salzsäure aus Chlor, Wasserdampf und Wassergas, bei Abwesenheit von Katalysatoren. Die Reaktion soll sich dabei nach folgender Gleichung vollziehen:



G. Poma und Andreani⁶⁾ haben ein englisches Patent erhalten auf ein Verfahren zur Herstellung von Salzsäure durch Überleiten eines Gemisches von Chlor und Wasserdampf über glühenden Koks in einem Ofen mit zwei Abteilungen.

Daß Kohle sehr erhebliche Mengen Chlor aufzunehmen vermag, und daß dieses in sehr reaktionsfähiger Form in der Kohle enthalten ist, indem es mit Wasser unter Salzsäurebildung reagiert, hatte früher schon Winteler⁷⁾ beobachtet. Nach einem Patent der Consolidierten Alkaliwerke Westeregeln⁸⁾ erhält man auch Salzsäure, wenn man Chlor bei Ausschuß von Wasserdampf und ohne Wärmezufuhr auf Braunkohle leitet. Wir haben die Herstellung von Salzsäure durch Einwirkung von Chlor und Wasserdampf auf Kohle einer erneuten eingehenderen Untersuchung unterzogen und teilen deren Ergebnisse nachstehend mit.

³⁾ Ch.-Ztg. 36, 54 [1912].

⁴⁾ Amer. Pat. 1420209. Ch.-Ztg. 1922. Chem. techn. Übers. S. 354.

⁵⁾ D. R. P. 337098.

⁶⁾ Engl. Pat. 189723. Zentrbl. 1923, II, 725.

⁷⁾ Z. Elektroch. 1888/89, S. 10.

⁸⁾ D. R. P. 313875.

Apparatur.

Als Reaktionsgefäß diente ein innen glasiertes 19 mm weites und 50 cm langes Porzellanrohr, welches in einen elektrischen Widerstandsofen eingebaut war, und welches auf eine Strecke von 40 cm mit der betreffenden Kohle gefüllt wurde. Der Ofen war nach der Auslaufseite zu gegen die Horizontale nach unten um etwa 10° geneigt. Die Eingangsseite des Rohres war mit einem Gummidopfen verschlossen, durch welchen das Quarzschröhr des Thermoelementes und das Zuleitungsrohr für das Wasserdampf-Chlorgemisch hindurchging. Das tiefer liegende Ende des Reaktionsrohres stand zur Kondensation der gebildeten Salzsäuredämpfe zunächst mit einem Liebig'schen Kühlrohr in Verbindung, der in ein 300 ccm fassendes, mit 50 ccm destilliertem Wasser beschicktes Erlenermeyer-Kölbchen mündete. In diesem Kölbchen sollte sich die Hauptmenge der gebildeten Salzsäure sammeln. Dahinter waren noch drei mit destilliertem Wasser beschickte Zehnkugelrohre geschaltet, welche die letzten Reste der Salzsäure aufnehmen sollten. Das letzte Rohr war mit der Wasserstrahl-Luftpumpe verbunden, deren Saugwirkung durch einen Schraubenquetschhahn genau reguliert werden konnte. Die Verbindung zwischen Porzellanrohr und Liebig-Kühler wurde nicht durch einen Gummidopfen bewerkstelligt, der in dem Porzellanrohr steckte, sondern es wurde um das Porzellanrohr ein Gummiring gelegt, über den ein gläserner Vorstoß geschoben wurde; auf diese Weise konnte sich keine Salzsäure im Porzellanrohr kondensieren.

Der Wasserdampf wurde aus einem 250 ccm fassenden weithalsigen Rundkolben, der durch einen Bunsenbrenner erhitzt wurde, eingeleitet. Das Chlor wurde einer Chlorbombe entnommen. Es trat aus dieser zunächst in ein mit einem Niveaurohr in Verbindung stehendes 1500 ccm fassendes zylindrisches Chlormeßgefäß, welches eine Ablesung bis auf 1 ccm Genauigkeit gestattete. Aus diesem konnte das Chlor durch gleichmäßige Hebung des Niveaugefäßes in konstantem Strom in das Reaktionsgefäß gedrückt werden. Zur Mischung mit dem Wasserdampf wurde das Chlor nicht direkt in das Porzellanrohr, sondern in den Wasserdampf-Rundkolben eingeführt. Hierdurch entstanden aber anfangs Schwierigkeiten, weil das kalte Chlor den Wasserdampf kondensierte, und umgekehrt bei starkem Kochen Wasserdampf rückwärts in das Chlormeßgefäß drang. Dieser Mißstand wurde dadurch behoben, daß das Chlor-Einführungsrohr im Dampfkolben als Spirale ausgebildet wurde, die in ein nach oben seitlich endigendes Rohr auslief, und die oberhalb des Wasserspiegels angebracht war. Dadurch wurde das eintretende Chlor genügend vorgewärmt. Zur Verhinderung des Rücktritts des Wasserdampfes in das Chlormeßgefäß war das Zuleitungsrohr zum Dampfkolben mit einem stehenden Liebig'schen Kühlrohr umgeben, so daß Wasserdampf, der eventuell in das Verbindungsrohr gelangte, als Kondenswasser in den Kolben zurückfloß.

Um nach dem Versuche durch das Reaktionsrohr Luft durchsaugen zu können, war in dem Chlor-Zuleitungsrohre ein Dreiegehahn eingeschmolzen, an den ein offener, zur Abhaltung von Staub mit Watte gefüllter Stutzen anschloß.

Zur Temperaturmessung diente ein Kupfer-Konstantanthermoelement, welches mit schmelzendem Kaliumnitrat (333°), Zink (419°) und Antimon (630°) geeicht wurde.

Ebenso wurde das Chlor-Meßgefäß geeicht und ein Faktor von 1,0019 ermittelt.

Bei Probeversuchen wurde gefunden, daß zwar das Chlor-Dampfgemisch sich vollkommen gleichmäßig durch die Apparatur saugen ließ, daß es aber nicht leicht war, die Temperatur im Reaktionsrohr konstant zu halten. Hatte nämlich der Ofen die gewünschte Temperatur, und wurde die Wasserdampfentwicklung angestellt, so setzte die endotherme Reaktion der Wassergasbildung ein und kühlte den Ofen, während umgekehrt, wenn beim Einleiten von Chlor die Salzsäurebildung einsetzt, durch die stark exotherme Reaktion ein Ansteigen der Temperatur verursacht wird. Nach einiger Übung gelang es, die Temperatur innerhalb von 10° konstant zu halten. Nachstehende Temperaturangaben sind also Mittelwerte von ± 5°. Versuche mit einem Aluminiumofen ergaben, daß die Einstellung im elektrischen Ofen viel besser gelang.

Betrifft der Absorption der entstehenden Salzsäurenebel wurde festgestellt, daß drei Zehnkugelrohre ausreichen, um die

Salzsäure vollständig zu absorbieren; dagegen gelingt es nicht, falls ein großer Überschuß an freiem Chlor vorhanden ist, dieses in den drei Zehnkugelrohren auch vollständig zur Absorption zu bringen. Nur wenn man eine Waschflasche mit Jodkalium dahinter schaltet, kann man alles freie Chlor absorbieren, was aber für vorliegenden Zweck unnötig ist.

Das verwendete Chlor war Elektrolytchlor von besonderer Reinheit, Kohlensäure war nicht in ihm enthalten.

Die Bestimmung der entstandenen Produkte.

Der Inhalt der Vorlagen, der die gesamte gebildete Salzsäure und das eventuell auftretende freie Chlor enthielt, wurde in einen Meßkolben gespült und zu 1000 ccm aufgefüllt.

Zur Bestimmung des freien Chlors wurden 50 ccm mit einer 5%igen Jodkaliumlösung versetzt, und das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ n-Natriumthiosulfat titriert.

Zur Bestimmung des Gesamtchlors wurde das Chlor mit schwefliger Säure zu Salzsäure reduziert. 50 ccm wurden mit überschüssiger Natriumsulfatlösung versetzt, kurze Zeit umgeschwenkt und hierauf Salpetersäure hinzugegeben; dann wurden 5 ccm kalt gesättigter Eisen-Ammoniak-Alaunlösung und $\frac{1}{10}$ n-Silbernitratlösung im Überschuß hinzugegeben, einige Kubikzentimeter Äther⁹⁾ zum Zusammenballen des Chlorsilbers zugesetzt, und das überschüssige Silbernitrat mit $\frac{1}{10}$ n-Rhodanammonium zurücktitriert.

Da bei den Versuchen bemerkt worden war, daß in den benutzten Kohlen ein gewisser Chlorgehalt zurückblieb, so wurde auch dieser Chlorrückhalt in der Kohle ab und zu bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden 0,2 g der trocknen fein gepulverten Kohle im Schiebrohr mit 2 ccm rauchender Salpetersäure und 0,5 g festem Silbernitrat versetzt und 6 Stunden lang auf 300° erhitzt. Das entstandene Chlorsilber wurde im Goochtiegel bei 130° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen.

Die Bestimmung des Kohlendioxyd- und Kohlenoxydgehaltes in den bei der Reaktion entstehenden Gasen wurde in der Weise vorgenommen, daß die Gase in mehreren verschließbaren Gassammelgefäßen aufgefangen wurden; dann wurden die Salzsäuredämpfe durch Wasser, welches mit Kochsalz und Kohlendioxyd gesättigt war, absorbiert und die Bestimmung der Kohlensäure und des Kohlenoxyds in der üblichen Weise durchgeführt.

Ausführung der Versuche.

Wenn das Reaktionsrohr mit Kohle gefüllt, das Meßgefäß mit Chlor beschickt war, und der Ofen annähernd die richtige Temperatur erreicht hatte, wurde die Wasserdampfentwicklung in Gang gesetzt, gleichzeitig wurde mit der Wasserstrahlpumpe ein langsamer Luftstrom durch die Apparatur gesaugt. Sobald das Wasser zu sieden begann, wurde der Stand des Chlors im Meßgefäß, Temperatur und Barometerstand notiert, der Dreiegehahn gedreht und nun langsam Chlor, welches sich im Kolben mit dem Wasserdampf vermischt, durch die Apparatur geschickt, wobei die Hebung des Niveaugefäßes und die Saugwirkung der Wasserstrahl-Luftpumpe so eingestellt wurde, daß Unterdruck in der Apparatur vermieden wurde.

War ein bestimmtes Volumen Chlor durch die Apparatur gegangen, so wurde durch Drehung des Dreiegehahns der Chlorzutritt abgeschlossen und Luft eingesaugt, unter gleichzeitiger Fortdauer der Dampfentwicklung, um das an der Kohle adsorbierte Chlor- oder Salzsäuregas möglichst auszutreiben. Nach 10 Minuten wurde die Wasserdampfentwicklung eingestellt, dann noch 5 Minuten lang kräftig Luft durch die Apparatur gesaugt, und die Ofenheizung abgestellt.

Nach Abschluß des Versuches wurden die Absorptionsgefäße in den Meßkolben entleert, der Liebig-Kühler und die Zuleitungen sorgfältig ausgespült und dann ein bestimmter Teil der zum Liter aufgefüllten Flüssigkeit, wie vorher angegeben, untersucht.

Versuche.

a) Mit Holzkohle.

Es wurden verschiedene Holzkohlen benutzt, die alle die gleiche Reaktionsfähigkeit zeigten. Die Holzkohle

kam, ebenso wie die anderen Kohlensorten, in einer Korngröße von 2,5—4,5 mm zur Verwendung. Bei allen Versuchen war die Länge der Kohlenschicht im Reaktionsrohr 40 cm. Die Strömungsgeschwindigkeit der Gase wurde stets so geregelt, daß, wenn nicht anders angegeben ist, 1 l Chlorgas in 15 Minuten durch die Apparatur ging.

In nachstehender Tafel 1 sind eine Reihe von Versuchen mit Holzkohle für das Temperaturgebiet von 400—600° zusammengestellt.

Tafel 1.

Temp. des Ofens °	Angewandte Chlormenge ¹⁰⁾		Ind. Absorptionsgefäß gefund.			HCl-Aus- beute bez. auf an- gew. Cl %
	Normal- ccm	g	Gesamt- chlor	Freies Chlor	Als HCl vorhand. Chlor	
400	1006	3,239	2,020	0,332	1,688	52,1
450	1031	3,321	2,653	0,511	2,142	64,5
500	1014	3,264	3,049	0,153	2,896	88,7
550	1018	3,277	3,236	0,082	3,154	96,2
600	1004	3,233	3,116	0,0	3,116	96,4

Zu vorstehender Zahlentafel ist folgendes zu bemerken. In der Spalte 2 und 3 ist die Menge des angewandten Chlors im Normalzustand oder in Gramm angegeben. Die nächsten drei Spalten zeigen die Titrationsergebnisse der in den Absorptionsgefäßen aufgefangenen Gasmengen. Da alles Salzsäuregas in den Absorptionsgefäßen aufgenommen wurde, so ergibt das Verhältnis der Zahlen der 6. Spalte zur 3. Spalte, die in der letzten Spalte angegebene Ausbeute an Salzsäure in Prozenten des angewandten Chlors. Da, wie vorher angegeben, in den Fällen, wo neben Salzsäure noch freies Chlor auftritt, dieses nicht von dem Wasser der Absorptionsgefäß aufgenommen wird, Chlor unabsorbiert von der Wasserstrahlpumpe weggesaugt wird, so entspricht diese abgesaugte Chlormenge annähernd der Differenz zwischen den Ausbeutezahlen und 100. Das stimmt aber insofern nicht ganz, als, wie der letzte Versuch bei 600° zeigt, auch bei Herstellung vollkommen chlorfreier Salzsäure nur 96,4% Ausbeute erzielt wurden, d. h. also ein Verlust von 3,6% eingetreten ist. Dieser Verlust erklärt sich durch einen Rückhalt von Chlor oder Salzsäure in der Kohle, der auch durch nachträgliche Wasserdampfbehandlung nicht herauszubringen ist. Dieser Chlorrückhalt tritt auch bei den andern verwendeten Kohlearten auf, nur in wechselnder Größe. Der direkte Nachweis desselben konnte, wie später noch angegeben wird, durch die Analyse der Kohle erbracht werden. Das Vorstehende gilt auch für alle späteren Tabellen.

Vorstehende Versuchsreihe zeigt, daß sich erst von 600° ab eine quantitative Umsetzung des Chlors mit dem Wasserdampf zu Salzsäure und damit die Herstellung einer chlorfreien Salzsäure erreichen läßt. Bei niedrigeren Temperaturen treten, wie aus der Spalte 5 ersichtlich ist, gewisse Mengen freies Chlor in der Salzsäure auf, außerdem wird die Umsetzung zu Salzsäure mit sinkender Temperatur prozentisch immer schlechter, sie beträgt bei 500° nur 88,7%, bei 400° 52,1%. Bei einigen früher hier von L. Bünge angestellten Vorversuchen wurden bei 350° nur noch 40,6, bei 300° 26,3 und bei 250° 15,9% Umsatz erreicht.

Die Ergebnisse der Tafel 1 sind im Kurvenblatt 1 graphisch aufgezeichnet (s. S. 371).

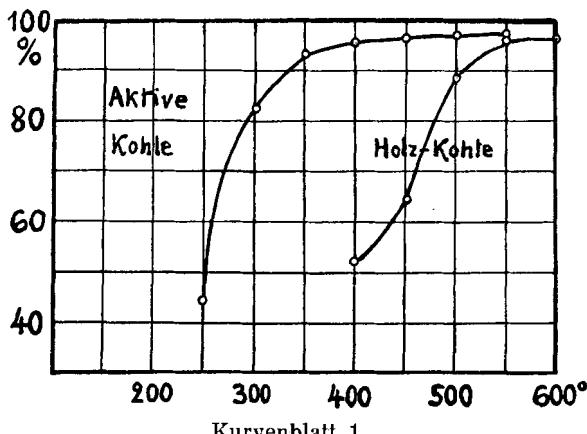
b) Mit Koks.

Der zu den Versuchen der nachstehenden Reihe benutzte Koks hatte folgende Zusammensetzung: 83,50% C,

⁹⁾ Z. analyt. Ch. 48, 79 [1909].

¹⁰⁾ 1 l Cl = 3,2201 g.

0,65% H, 1,38% S, 10,74% Asche, 1,86% H₂O, unterer Heizwert 7030 Cal.



Kurvenblatt 1.

Tafel 2.

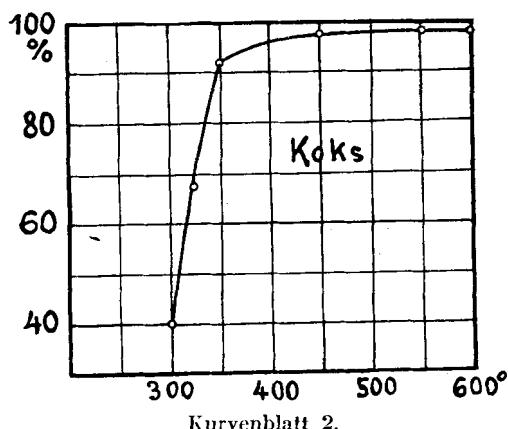
Temp. des Ofens °	Angewandte Chlormenge		In d. Absorptionsgefäß gefund.			HCl-Aus- beute bez. auf an- gew. Cl %
	Normal- ccm	g	Gesamt- chlor	Freies Chlor	Als HCl vorhand. Chlor	
300	1034	3,330	1,890	0,546	1,344	40,4
325	1018	3,278	2,518	0,328	2,190	66,8
338	1040	3,349	2,950	0,231	2,719	81,2
350	1021	3,288	3,099	0,035	3,064	93,2
450	1012	3,259	3,177	0,0	3,177	97,5
550	1017	3,275	3,184	0,0	3,184	97,2
600	1014	3,265	3,180	0,0	3,180	97,4

Tafel 3.

Temp. des Ofens °	Angewandte Chlormenge		In d. Absorptionsgefäß gefund.			HCl-Aus- beute bez. auf an- gew. Cl %
	Normal- ccm	g	Gesamt- chlor	Freies Chlor	Als HCl vorhand. Chlor	
350	1025	3,301	3,145	0,009	3,136	95,0
450	1026	3,304	3,227	0,0	3,227	97,7
550	1028	3,310	3,240	0,0	3,240	97,9
600	985	3,172	3,113	0,0	3,113	98,1

Die Versuche der Tafel 2 und 3 unterscheiden sich nur dadurch voneinander, daß im ersten Falle frischer Koks verwendet wurde, im zweiten Falle solcher, der schon einmal bei derselben Temperatur gebraucht war. Der Vergleich zeigt, daß der gebrauchte Koks noch etwas besser wirkt als der frische, und zwar bei allen Temperaturen, offenbar infolge der teilweisen Sättigung mit Chlor.

Die Versuche mit Koks ergeben, daß sich auch hiermit eine vollständige Umsetzung, d. h. eine vollständig chlorfreie Salzsäure erzielen läßt. Die Ausbeute beträgt bei den Temperaturen von 450—600° 97—98%, der Chlor-



Kurvenblatt 2.

rückhalt im Koks ist also kleiner als in der Holzkohle, was sich aus seiner dichtenen Beschaffenheit und damit der verkleinerten Oberfläche leicht erklären läßt. Auf-

fällig ist bei den Koksversuchen, daß hier die vollständige Umsetzung zu Salzsäure schon bei etwa 400° erreicht wird, während das mit Holzkohle erst bei 600° möglich war. Auch bei der Koksserie fällt der prozentische Umsatz von 350° abwärts sehr stark ab.

Kurvenblatt 2 zeigt die Ergebnisse in graphischer Darstellung.

c) Aktive Kohle.

Zur Verwendung kam eine mit Wasserdampf aktivierte Kohle folgender Zusammensetzung: 82,30% C, 2,24% H, 0,71% Asche, 9,96% H₂O, unterer Heizwert 7230 Cal. (Mit Chlorzink aktivierte Kohle erwies sich für unseren Zweck als ungeeignet.)

Tafel 4.

Temp. des Ofens °	Angewandte Chlormenge		In d. Absorptionsgefäß gefund.			HCl-Aus- beute bez. auf an- gew. Cl %
	Normal- ccm	g	Gesamt- chlor	Freies Chlor	Als HCl vorhand. Chlor	
250	7393	23,807	11,687	1,117	10,570	44,4
300	7702	24,801	21,053	0,592	20,461	82,5
350	7581	24,411	22,801	0,0	22,801	93,4
400	7324	23,585	22,524	0,0	22,524	95,5
450	7478	24,080	23,237	0,0	23,237	96,5
500	7539	24,276	23,650	0,0	23,650	97,2
650	7658	24,660	24,043	0,0	24,043	97,5

Betrachtet man die Ausbeutezahlen dieser Versuchsreihe mit aktiver Kohle, so beobachtet man, daß diese Kohle noch besser reagiert als Koks, und daß schon bei 350° eine chlorfreie Salzsäure und eine Ausbeute von 93,4% erzielt wird.

Es fällt vielleicht auf, daß in diesem Falle die durchgeschickte Chlormenge etwa 7 mal so groß war wie bei den früheren Versuchen, das erwies sich deshalb als notwendig, weil durch Vorversuche festgestellt worden war, daß die aktive Kohle infolge ihrer starken Absorptionsfähigkeit eine ganze Menge Chlor festhält, so daß bei Verwendung kleiner Chlormengen die Ausbeuten trotz quantitativer Umsetzung schlechter erscheinen als sie wirklich sind. Durch Verwendung sehr großer Chlormengen wurde erreicht, daß der Chlorrückhalt in der Kohle im Endergebnis nicht mehr stark ins Gewicht fiel.

Im Anschluß an die Versuche wurde ein Teil der bei 350° benutzten Kohle verwendet, um das von der Kohle adsorbierte Chlor zu bestimmen, welches sich durch die Wasserdampfbehandlung nicht mehr hatte beseitigen lassen. Es wurden Chlorgehalte von 6,07 und 6,18% vom Gewicht der trockenen Kohle gefunden.

Kurve 1 zeigt die Ausbeutekurven von Holzkohle und aktiver Kohle nebeneinander.

d) Holzkohle und Eisenoxyd.

Ein Vergleich der vorher mitgeteilten Versuchsreihe zeigt, daß die aktive Kohle und der Koks die Wirksamkeit der Holzkohle ganz wesentlich übertreffen. Das ist eigentlich sehr auffällig, wenigstens für Koks, den man ganz sicher als weniger reaktionsfähig ansehen würde als Holzkohle. Da nach den vorher angeführten Formeln auf alle Fälle der Sauerstoff des Wasserdampfes durch Kohlenstoff gebunden werden muß, wodurch also Kohle vergast, so sind wir auf die Vermutung gekommen, daß vielleicht einer der Aschenbestandteile des Koks katalysierend wirken und so die Umsetzung vergrößern könnte. Versuche wiesen uns auf das in der Asche enthaltene Eisenoxyd. Um die Wirksamkeit dieses Katalysators festzustellen, wurden Bimssteinstücke von 3—6 mm mit konzentrierter Eisennitratlösung getränkt und in der

Muffel geglüht. Das so hergestellte fein verteilte Eisenoxyd wurde im Achatmörser fein gepulvert und der Holzkohle beigemischt (bei späteren Versuchen wurde der Eisenoxyd-Bimsstein direkt in der angegebenen Größe verwandt).

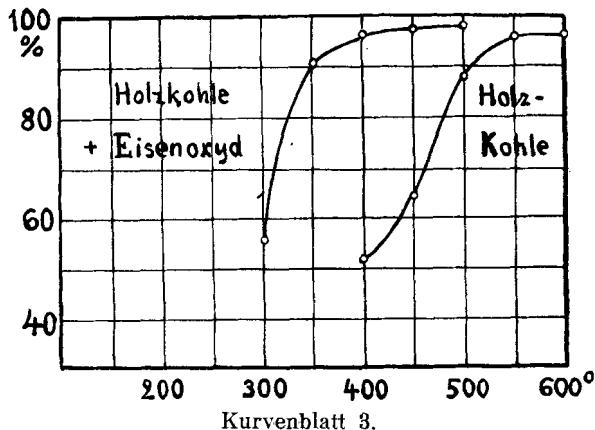
Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tafel 5 zusammengestellt.

Tafel 5.

Temp. des Ofens °	Angewandte Chlormenge Normal- ccm	In d. Absorptionsgefäß gefund.			HCl-Aus- beute bez. auf an- gew. Cl %	
		Gesamt- chlor g	Freies Chlor g	Als HCl vorhand. Chlor g		
300	1018	3,277	1,976	0,155	1,821	55,6
350	989	3,183	2,900	0,0	2,900	91,1
400	1026	3,302	3,184	0,0	3,184	96,4
450	1005	3,238	3,158	0,0	3,158	97,5
500	1001	3,224	3,169	0,0	3,169	98,3
Versuch nur mit Eisenoxyd ohne Holzkohle						
500	999	3,217	2,847	0,446	1,901	59,1

Diese Versuchsreihe mit Holzkohle und Eisenoxyd zeigt, daß schon bei 350 ° eine vollständige Umsetzung, d. h. eine chlorfreie Salzsäure erzielt werden konnte, während mit Holzkohle allein (Tafel 1) erst bei 400 ° eine Umsetzung von 52,1% erzielt wurde, wobei aber noch recht erhebliche Mengen Chlor der Salzsäure beigemischt waren, und erst bei 600 ° eine vollständige Umsetzung erreicht werden konnte. Die Wirkung des Eisenoxydkatalysators ist also eine ganz auffällige. Dieselben Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Eisenoxyd-Bimssteinstücke nicht als Pulver, sondern in der ursprünglichen Korngröße von 3–6 mm den Holzkohlenstückchen beigemischt waren.

Die Ergebnisse der Versuche mit Holzkohle-Eisenoxyd und mit Holzkohle allein sind graphisch in Kurve 3 wiedergegeben.



Daß dem Bimsstein nicht die Ausbeuteverbesserung zugeschrieben werden kann, lehrte ein Versuch, bei dem Bimsstein ohne Eisenoxyd zugesetzt wurde, der jedoch nur die gleichen Resultate ergab, wie Holzkohle allein.

Der der Tafel 5 unten angeschlossene Versuch mit Eisenoxyd allein ergab zwar bei 500 ° eine Umsetzung von 59,1%, gleichzeitig aber auch recht erhebliche Chlormengen. Der Versuch zeigt, daß das Eisenoxyd die Reaktion zwar sehr kräftig einleitet, daß aber Kohlenstoff unbedingt notwendig ist, um den freiwerdenden Sauerstoff zu binden, wenn die Umsetzung quantitativ verlaufen soll.

Zum Beweise, daß auch andere Substanzen, wenn auch schlecht katalysierend wirken können, soll hier noch eine von L. Bünger durchgeführte Versuchsreihe eingeschaltet werden, bei welcher das Reaktionsrohr nur

mit Porzellanscherben gefüllt war, und die unter ganz ähnlichen Bedingungen durchgeführt wurde.

Tafel 6.

Temp. des Ofens °	Angewandte Chlormenge Normal- ccm	In d. Absorptionsgefäß gefund.			HCl-Aus- beute bez. auf an- gew. Cl %	
		Gesamt- chlor g	Freies Chlor g	Als HCl vorhand. Chlor g		
300	1433	4,614	0,228	0,053	0,175	3,8
400	1350	4,347	0,302	0,050	0,252	5,8
500	1363	4,388	0,519	0,048	0,471	10,7
600	1353	4,356	0,536	0,049	0,487	11,2
650	1291	4,157	0,520	0,052	0,468	11,3

Diese Übersicht zeigt, daß mit Porzellanscherben als Kontakt nur eine sehr geringe Umsetzung zu erreichen ist, und daß dieselbe auch selbst bei höheren Temperaturen kaum merklich besser wird.

Versuche zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit.

a) Mit Koks.

Nachstehend sind zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit drei Versuchsreihen bei 350, 400 und 450 ° aufgeführt, bei denen die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches variiert wurde.

Tafel 7.

Temp. des Ofens °	Gasge- schwin- digkeit cm/Sek.	Angewandte Chlormenge Normal- ccm	In den Absorptionsgefäß gefunden			HCl-Aus- beute bez. auf an- gew. Cl %	
			Gesamt- chlor g	Freies Chlor g	Als HCl vorhand. Chlor g		
350	2	988	3,183	2,936	0,138	2,798	87,9
350	3	1009	3,250	2,780	0,230	2,550	78,5
350	6	1007	3,242	2,457	0,177	2,280	70,3
400	2	1055	3,396	3,346	0,028	3,318	97,7
400	3	1028	3,311	3,262	0,032	3,230	99,0
400	6	1024	3,297	3,225	0,020	3,205	97,2
450	2	1040	3,348	3,255	0,0	3,255	97,2
450	3	1051	3,383	3,295	0,0	3,295	97,4
450	6	1047	3,371	3,305	0,0	3,305	98,0
450	9	1015	3,268	3,211	0,0	3,211	98,3
450	18	1019	3,280	3,242	0,0	3,242	98,8
450	20	1160	3,743	3,686	0,0	3,686	98,5

Die Zahlen der Tafel lassen erkennen, daß zunächst mit Koks weder bei 350 noch 400 ° eine vollständige Umsetzung sich erzielen läßt, daß aber die größere Strömungsgeschwindigkeit in der Richtung wirkt, daß die Ausbeute etwas sinkt. Dieser Einfluß verschwindet bei höheren Temperaturen, weil dadurch natürlich die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt. Deshalb ergeben auch die Zahlen der Versuchsreihe bei 450 °, daß nicht nur chlorfreie Salzsäure entsteht, sondern daß auch selbst bei Strömungsgeschwindigkeiten von 20 cm/Sek. (die höchste in unserer Apparatur erreichbare) noch vollständige Umsetzung erzielt wird, und die Ausbeuten sich auf fast der gleichen Höhe halten.

b) Mit Holzkohle und Eisenoxyd.

Zum Vergleich wurden auch noch einige Versuche mit Holzkohle und Eisenoxyd mit stark vergrößerten Gasgeschwindigkeiten durchgeführt.

Auch diese Reihe zeigt, daß auch bei sehr großen Geschwindigkeiten bei schon 350 ° vollständige Umsetzung zu chlorfreier Salzsäure erreicht wird, wodurch die Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch den Zusatz von Eisenoxyd deutlich in Erscheinung tritt.

Zur vollständigen Umsetzung genügt eine Berührungszeit zwischen Dampfgemisch und Kohle von 3 Sekunden.

T a f e l 8.

Temp. des Ofens °	Gasge- schwin- digkeit cm/Sek.	Angewandte Chlormenge Normal- ccm	In den Absorptionsgefäßern gefunden			HC-Aus- beute bez. auf an- gew. Cl %
			Gesamt- chlor g	Freies Chlor g	Als HCl vorhand. Chlor g	
350	14	1035	3,332	2,972	0,0	2,972
400	18	1059	3,411	3,369	0,0	3,369
450	6	1093	3,520	3,417	0,0	3,417
450	14	1023	3,294	3,195	0,0	3,195

Die Konzentration der zu erhaltenden Säure.

Zur Durchführung der Umsetzung zwischen Chlor, Wasserdampf und Kohle ist ein Dampfüberschuß notwendig. Von der Menge des Dampfüberschusses, der sich natürlich in der Vorlage kondensiert, ist selbstverständlich die Konzentration der zu gewinnenden Salzsäure abhängig. Wir haben nun eine Reihe Versuche durchgeführt, um zu sehen, welche Konzentration der Salzsäure bei richtig bemessinem Dampfüberschuß direkt zu erhalten ist. Die Versuche wurden ebenfalls mit Holzkohle und Eisenoxyd ausgeführt. Dabei wurden ohne besondere Kühlung der Vorlage leicht rauchende Säuren von folgenden Gehalten erzielt: 33,9; 32,4; 33,5; 35,1; 34,5; 33,4 Gew.-%, also Säuren von 32—35 % Salzsäure.

Die Reinheit der entstehenden Säure.

Mit Holzkohle und mit Holzkohle + Eisenoxyd entstanden, sobald die vorher angegebenen Temperaturen überschritten waren, stets absolut chlorfreie Säuren. Die so hergestellte Salzsäure ist eisen-, arsen- und schwefelsäurefrei, also vollständig chemisch rein. Die zuerst übergehenden Anteile sind bisweilen schwach gelblich gefärbt, herrührend von etwas organischer Substanz, die aus der Kohle mit übergeht.

Unter Verwendung von Koks wurde zwar stets eine chlorfreie Salzsäure erzielt, die aber immer von etwas suspendiertem Schwefel getrübt war. Dieser Schwefel stammt natürlich aus dem Koks. Durch Untersuchung wurde festgestellt, daß z. B. bei einem bei 600 ° verwendeten Koks, der ursprünglich 1,4% Schwefel enthielt, nach dem Versuche nur noch 1,0% vorhanden, also 0,4% ausgetrieben waren.

Die bei der Reaktion (außer Salzsäure) entstehenden Gase.

Bei der Umsetzung zwischen Chlor, Wasserdampf und Kohle entsteht notwendigerweise neben Salzsäure Kohlensäure oder Kohlenoxyd oder beide. Über das Verhältnis von Kohlensäure zu Kohlenoxyd gehen, wie in der Einleitung gezeigt ist, die Meinungen noch stark auseinander. Wir haben deshalb auch einige Versuche in dieser Richtung angestellt und haben gefunden, daß bei Verwendung von Holzkohle + Eisenoxyd übereinstimmend das Volumenverhältnis von Kohlensäure zu Kohlenoxyd wie 6 : 1 ist. Der Abbrand der Holzkohle bei der Darstellung von 40 g Salzsäure war 5 g.

Der Reaktionsverlauf.

Über den Reaktionsverlauf besteht, wie schon in der Einleitung gezeigt wurde, keine einheitliche Auffassung. Auf Grund unserer Versuche können wir jedoch folgendes aussagen. Während bei tiefen Temperaturen Chlor und Wasser nach der Gleichung:



aufeinander wirken, wird bei höherer Temperatur die unterchlorige Säure aufgespalten, und es ergibt sich als Gesamtgleichung:

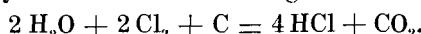


Daß die Reaktion tatsächlich in dieser Weise eintritt, zeigen die vorher angeführten Versuche, bei denen nur Eisenoxyd oder Porzellanscherben (ohne Kohle) als Kontaktsubstanz verwendet wurden. Die Umsetzung war in diesen Fällen allerdings nicht sehr bedeutend. Sorgt man aber dafür, daß der entstehende Sauerstoff im status nascens einen Körper findet, mit dem er sich verbinden kann, also hier die erhitzte Kohle, so wird das Gleichgewicht dauernd gestört und der Vorgang verläuft unter fortwährender Bildung von Salzsäure, selbstverständlich unter gleichzeitiger Bildung von Oxydationsprodukten des Kohlenstoffs.

Von den älteren Forschern wurde zweifellos angenommen, was sich auch aus den verwendeten hohen Temperaturen ergibt, daß zuerst Wasserdampf und Kohle unter Wassergasbildung reagieren, und daß dann erst der freigewordene Wasserstoff sich mit Chlor zu Salzsäure umsetzt. Das kann aber nicht richtig sein, denn einerseits hätte dann nicht Eisenoxyd allein bei 500 ° schon eine Umsetzung von 59% ergeben können, und anderseits hätte nicht mit Holzkohle + Eisenoxyd bei 350 ° und größter Strömungsgeschwindigkeit eine völlige Umsetzung erzeugt werden können. Im Wassergasgleichgewicht sind nämlich bei dieser niedrigen Temperatur von 350 ° nur geringe Mengen von Wasserstoff möglich. Nach H. v. Jüptner¹¹⁾ ist bei 400 ° 8,94% Wasserstoff neben 4,46% CO₂, 0,03% CO und 86,57% Wasserdampf im Gleichgewicht.

Die Frage, ob sich bei der genannten Umsetzung primär Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd bildet, hatte Lorenz dahin beantwortet, daß eine quantitative Kohlenoxydbildung stattfindet, was Naumann und Muddford bestritten, da sie vorwiegend Kohlendioxyd fanden.

Nach dem von Boudouard u. a. untersuchten Gleichgewicht: CO₂ + C \rightleftharpoons 2 CO kann bei Temperaturen unter 400 ° Kohlenoxyd so gut wie nicht auftreten; bei so tiefen Temperaturen muß also primär allein Kohlendioxydbildung stattfinden. Wenn bei unseren Versuchen mit Holzkohle und Eisenoxyd in den Abgasen ein Gemisch von CO₂ + CO im Verhältnis 6 : 1 gefunden wurde, so deutet das darauf hin, daß im Reaktionsrohr zweifellos höhere Temperaturen an einzelnen Stellen herrschen, wodurch sich das Gleichgewicht CO₂/CO etwas nach der CO-Seite verschiebt. Der Beweis konnte direkt erbracht werden, da beim Ausschütten des Kohlegemisches unmittelbar nach dem Versuche in dem Gemisch glühende Eisenoxydeteilchen beobachtet wurden. Nach unserer Ansicht bildet sich also, namentlich, wenn man bei so niedrigen Temperaturen arbeitet, wie wir, primär Kohlendioxyd nach der Gleichung:



Arbeitet man bei wesentlich höheren Temperaturen, so muß natürlich ein Teil des Kohlendioxyds bei der langen Kohlenschicht der Reduktion zu Kohlenoxyd anheimfallen.

Zusammenfassung.

Die Versuche zur Umsetzung von Chlor mit Wasserdampf bei Gegenwart von Kohle haben ergeben, daß bei Verwendung von Holzkohle von 600 ° ab eine quantitative Umsetzung zu chlorfreier Salzsäure zu erzielen ist. Besser

¹¹⁾ Theorie der Generator- und Wassergasbildung, S. 458, Heizgase der Technik S. 144.

als Holzkohle reagiert Koks, mit welchem schon bei 450° die vollständige Umsetzung möglich ist; bei noch niedrigerer Temperatur, nämlich bei 350°, ist die Umsetzung mit aktiver Kohle zu erreichen. In allen Fällen kann nicht alles eingebrachte Chlor in Salzsäure übergeführt werden, da eine gewisse Menge desselben von der Kohle so gebunden wird (bei aktiver Kohle etwa 6%, bei Holzkohle etwa 4%, bei Koks etwa 2%), daß es sich mit Wasserdampf nicht austreiben läßt.

Die auffällig gute Reaktionsfähigkeit des Kokses konnte auf die katalysierende Wirkung seiner Aschebestandteile, nämlich des Eisenoxyds, zurückgeführt werden. Tatsächlich ergaben auch Gemische von Holzkohle mit Eisenoxyd schon bei 350° vollständige Umsetzung, genau wie aktive Kohle.

Die Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Kohlen bei 450° ist schon so groß, daß mit den größten anwendbaren Gasgeschwindigkeiten (Berührungszeit von 3 Sek.) noch vollständige Umsetzung erreicht wurde.

Es lassen sich ohne besondere Kühlung Konzentrationen von 32—35 Gew.-% Salzsäure erreichen. Bei Verwendung von Holzkohle, Holzkohle + Eisenoxyd und aktiver Kohle ist die entstehende Salzsäure vollständig chemisch rein (chlor-, arsen- und schwefelsäurefrei). Bei Verwendung von Koks ist sie fast immer von etwas ausgeschiedenem Schwefel getrübt.

In bezug auf den Reaktionsmechanismus hat sich herausgestellt, daß die Kohle nur dazu da ist, den bei der Reaktion von Chlor auf Wasserdampf freiwerdenden Sauerstoff zu binden, die bisher als notwendig angenommene vorausgehende Wassergasbildung ist nicht erforderlich.

Primär tritt Kohlendioxydbildung auf, welches entsprechend der im Rohr herrschenden Temperatur in geringem Maße zu Kohlenoxyd (6 : 1) reduziert wird.

Die Verwendung von Holzkohle unter Zusatz von Eisenoxyd ergibt für die technische Durchführung¹²⁾ des Prozesses den Vorteil, daß man die vollständige Umsetzung schon bei 350—400° durchführen kann, daß für Wassergasbildung kaum Kohle verbraucht wird, und daß dadurch, daß fast ausschließlich Kohlendioxyd entsteht, der Kohleverbrauch nur halb so groß ist, als wenn sich Kohlenoxyd bilden würde. Die entstehende Salzsäure ist chemisch rein.

[A. 246.]

Die Umsetzung von Brom mit Wasserdampf zu Bromwasserstoffsäure bei Gegenwart von Kohle.

Von Prof. Dr. B. NEUMANN, Dipl.-Ing. W. STEUER und Dipl.-Ing. R. DOMKE.

Institut für chemische Technologie der Techn. Hochschule Breslau.

(Eingeg. 13. Dez. 1925.)

Bisherige Verfahren zur Gewinnung von Bromwasserstoffsäure.

Bromwasserstoffsäure läßt sich ähnlich wie Salzsäure aus Broniden und Schwefelsäure gewinnen, aber nur auf Zusatz von 1—2% rotem Phosphor, dagegen läßt sich mit konzentrierter Phosphorsäure direkt eine bromfreie Bromwasserstoffsäure herstellen.

Nach dem Verfahren von Feit und Kubierschky¹³⁾ kann man durch Destillation von 100 Gewichtsteilen Kaliumbromid und 150 Raumteilen Schwefelsäure (1,41)

¹²⁾ Das Verfahren ist unter N 24 414, V./12 i zum Patent angemeldet.

¹³⁾ Ch.-Ztg. 26, 444 [1891].

99 % des Broms als Bromwasserstoffsäure gewinnen, die aber durch Schwefelsäure verunreinigt ist. Durch Umdestillation entsteht bromfreie Bromwasserstoffsäure, wobei zuerst eine verdünnte Säure übergeht, bei 126° aber dann eine Säure mit einem spezifischen Gewicht von 1,49 und einer Konzentration von 48 % erreicht wird.

Auch synthetisch läßt sich Bromwasserstoffsäure aus Brom und Wasserstoff herstellen, man muß dabei aber wegen der geringeren Reaktionswärme das Reaktionsgefäß, welches Platindrahtnetz oder Platinfolge als Katalysator enthält, auf 200—300° erwärmen.

Am gebräuchlichsten ist wohl die Herstellung in der Weise, daß man Brom auf mit Wasser befeuchteten roten Phosphor auftröpfen läßt, wobei der abdestillierende Bromwasserstoff zur Zurückhaltung mitgerissener Bromdämpfe durch ein mit Glaswolle und feuchtem roten Phosphor gefülltes U-Rohr streicht.

Auch aus Phosphortribromid und Phosphorpentabromid läßt sich mit Wasser Bromwasserstoff gewinnen:



Hüttner²⁾ setzt Bromwasser mit Schwefelbarium um:



Die Säure wird aus Porzellanretorten abdestilliert.

Leitet man H₂S in Bromwasser bis zur Entfärbung ein, so entsteht ebenfalls Bromwasserstoffsäure; man vertreibt dann durch Kochen den überschüssigen Schwefelwasserstoff und filtriert von ausgeschiedenem Schwefel ab.

Schließlich läßt sich auch Bromwasserstoff durch Einwirkung von Brom auf Kohlenwasserstoffe unter Verwendung von Halogenüberträgern herstellen.

Eigene Versuche.

Abweichend von den oben angegebenen Wegen zur Gewinnung von Bromwasserstoff haben wir versucht, Bromwasserstoffsäure in ähnlicher Weise zu gewinnen, wie wir es in der vorhergehenden Arbeit für die Gewinnung von Salzsäure durch Einwirkung von Chlor auf Wasserdampf bei Gegenwart von Kohle beschrieben haben.

Die Apparatur war genau die gleiche wie bei den Salzsäureversuchen. Angewandt wurde ebenfalls die Kohle in Korngröße von 1—4 mm.

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß, nachdem der Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht war, und das Wasser im Rundkolben in schwaches Sieden geraten war, ein Stickstoffstrom durch die Apparatur gesaugt wurde, welcher aus einer Wasserflasche, welche das Brom enthielt, dem Reaktionsgefäß Bromdämpfe zuführte. Sobald sich in dem hinter den Liebig-Kühler geschalteten Kölben etwa 25 ccm des gebildeten Destillates kondensiert hatten, wurde der Versuch abgebrochen. Das Destillat wurde mit einem Pyknometer auf seinen Gehalt an Bromwasserstoffsäure untersucht und, falls freies Brom vorhanden war, dieses durch Titration mit Jodkalium, Thiosulfat und Stärkelösung bestimmt.

Die Versuchsergebnisse.

Zunächst wurden eine Anzahl Versuche mit Holzkohle gemacht.

Unterhalb 600° traten in der erhaltenen Säure stets größere Mengen freien Broms auf, oberhalb 600° ließ sich dagegen bis zu 750° bromfreie Bromwasserstoffsäure herstellen, deren Konzentration je nach dem angewandten Wasserdampfüberschuß zwischen 10 und 62% schwankte. Nur bei geringer Strömungsgeschwindigkeit und großem Wasserdampfüberschuß gelingt es auch zwischen 500 und 600° bromfreie Säure zu gewinnen. Beim Stehen an der Luft und am Licht begann dann die anfangs völlig farblose

²⁾ Kali 1911, S. 269.