

Adsorption des Actiniums beobachten; darauf folgt aber bald eine auffallend schnelle Desorption (hervorgerufen teils durch die Abnahme der primären Ionenadsorption, teils durch die schnelle Rücklösung der entstandenen „Moleküle“). Anders verhält sich das Blei: die  $\text{PbBr}_2$ -Moleküle werden sehr langsam zurückgelöst (ihre „Lebensdauer“ an der Oberfläche ist sehr groß), während die verhältnismäßig schnelle Oberflächenabnahme zur Bildung neuer „Moleküle“ führt. Die Gesamtadsorption steigt demzufolge rasch in die Höhe und nimmt stundenlang nicht merklich ab, obgleich sich die Oberfläche inzwischen sehr stark vermindert hat. Beim Silberchlorid findet man ähnliche Verhältnisse bei den Adsorptionsvorgängen.

In Übereinstimmung mit den oben skizzierten Vorstellungen findet man schließlich (Abb. 3), daß die auf das Actinium bezüglichen Adsorptionswerte in der Reihenfolge der Oberflächengröße und -ladung zunehmen ( $\text{AgCl} \rightarrow \text{AgBr} \rightarrow \text{AgJ}$ ). Dieser Umstand ist wohl so zu deuten, daß bei so leichtlöslichen Adsorbenda, wie den Actiniumhalogeniden, die ganze Adsorptionsschicht praktisch nur aus Ionen besteht; eine solche reine Ionenadsorption indiziert nur die augenblicklichen Oberflächenzustände („momentane“ und „integrale“ Adsorption fallen — wie oben erwähnt — zusammen).

Die Reihenfolge der Ladung der Silberhalogenide — unter denselben Bedingungen, z. B. des Halogenidüberschusses, ausgefällt — bedeutet natürlich nicht soviel, daß auch die polaren Eigenschaften in dieser Reihenfolge zunehmen. Die Ladung hängt — außer von der polaren Natur — auch von der Löslichkeit des festen Salzes ab. Der zahlenmäßige Zusammenhang mit der Löslichkeit steht noch nicht fest, es scheint aber wahrscheinlich zu sein, daß man hier mit dem Logarithmus der

Löslichkeit zu rechnen haben wird. Berücksichtigt man nun diesen Faktor, so kommt man zu der Folgerung, daß bei gleicher Löslichkeit das Silberchlorid die größte, das Silberjodid die kleinste Oberflächenladung hat. Aus derartigen — vorläufig noch recht ungenauen — Abschätzungen scheint hervorzugehen, daß das Silberbromid in bezug auf seine polare Natur dem Silberchlorid wesentlich näher steht als dem Silberjodid.

Die obigen Vorstellungen haben sich auch im Falle anderer leichtlöslicher Adsorbenda und auch in anderen Systemen als vorteilhaft erwiesen. Strengere, quantitative Untersuchungen scheinen allerdings darauf hinzuweisen, daß die Bedeutung der Schwerlöslichkeit der Adsorptionsverbindung in der hier dargestellten Rücklösungsgeschwindigkeit noch nicht ganz erschöpft ist. Über dieses Problem sind weitere Versuche im Gange.

### Zusammenfassung.

Bei den Adsorptionserscheinungen an oberflächenreichen Niederschlägen hat man es im allgemeinen mit zwei Vorgängen zu tun: Der primäre Vorgang („momentane“ Adsorption) ist eine Ionenadsorption, die von der Ladungsbetätigung der Oberfläche und von der Wertigkeit des zu adsorbierenden Ions abhängt. Der zweite Vorgang besteht in einer Molekülbildung und Rücklösung der entstandenen Moleküle an der Grenzfläche, wobei einerseits die Geschwindigkeit der Oberflächenabnahme, andererseits die Schwerlöslichkeit der betreffenden Adsorptionsverbindung ausschlaggebend sind.

Das Resultierende der beiden Effekte („integrale“ Adsorption) kann unter Umständen — selbst bei einer abnehmenden Oberfläche — einen mehrere Stunden lang zunehmenden Gang ergeben. [A. 103.]

## Die technische Gewinnung von wasserfreiem Aluminiumchlorid.

Von Dr. C. WURSTER, I. G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen a. Rh.

Vorgetragen in der Fachgruppe für anorganische Chemie auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Frankfurt a. M. am 11. Juni 1930.  
(Eingeg. 12. Juni 1930.)

Die erste Herstellung von wasserfreiem Aluminiumchlorid erfolgte im Jahre 1825 durch Oerstedt<sup>1)</sup> durch Überleiten von Chlor über ein erhitztes Gemenge von Aluminiumoxyd und Kohle. Diese Herstellungsweise hat später eine Reihe von Abänderungen erfahren, vor allem hinsichtlich der Wahl des Reduktionsmittels. Statt Kohle im weitesten Sinn des Wortes wurden kohlenstoffhaltige Verbindungen, wie Stärke<sup>2)</sup>, Petroleum<sup>3)</sup>, Zucker<sup>4)</sup> u. dgl., verkocht, und so ein Reduktionsmittel mit großer Oberfläche geschaffen. Auch gasförmige oder dampfförmige Reduktionsmittel, wie Chlorkohlenstoff<sup>5)</sup>, Naphthalin<sup>6)</sup>, Chlornaphthalin<sup>7)</sup>, Kohlenoxyd<sup>8)</sup>, Phosgen<sup>9)</sup>, Schwefelkohlenstoff<sup>10)</sup>, Schwefelchlorür<sup>11)</sup>, Wasserstoff<sup>12)</sup>, Thionylchlorid<sup>13)</sup> u. dgl., wurden vorgeschlagen.

Praktisch durchgeführt hat zuerst Deville das Verfahren mit Kohle im Zusammenhang mit seiner bekannten Anlage zur Gewinnung von Aluminium<sup>14)</sup> durch Reduktion von wasserfreiem Natriumaluminiumchlorid mit Natrium<sup>15)</sup>.

Mit der Einführung der elektrochemischen Aluminiumgewinnung Ende der 80er Jahre verlor das Aluminiumchlorid seine Bedeutung als Rohstoffbasis für das Devillesche Aluminiumverfahren, erregte aber ungefähr zu derselben Zeit erneutes Interesse durch die Auffindung der Friedel-Crafts'schen Reaktion.

Die chemische Technik hat aber in der folgenden Zeit das Oerstedtsche Verfahren nicht eingeführt, sondern stellte das wasserfreie Aluminiumchlorid durch Einwirkung von Chlor oder Chlorwasserstoff<sup>16)</sup> auf metallisches Aluminium her, trotzdem das Aluminium im metallischen Aluminium einen erheblich höheren Wert hat als in der Tonerde. Der Grund hierfür lag

<sup>1)</sup> Oefvers K. u. Danske Videnske Selsk. Forh. 1824/25, 15; Jahresber. v. Berzelius 8, 108 [1829]; Pogg. Ann. 5, 132, [1825].

<sup>2)</sup> L. Wöhler, Liebigs Ann. 53, 423 [1845].

<sup>3)</sup> Warren, Chem. News 55, 192; Jahresber. 1887, 381.

<sup>4)</sup> Wöhler, Pogg. Ann. 11, 148 [1827].

<sup>5)</sup> Demarcay, Compt. rend. Acad. Sciences 104, 111; Meyer-Wilkens, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20 [1887].

<sup>6)</sup> Faure, Compt. rend. Acad. Sciences 107, 339; Chem. Ztbl. 2888, 1152.

<sup>7)</sup> Warren, Chem. News 55, 192.

<sup>8)</sup> Engl. Pat. 130 626, Amer. Pat. 1 464 373.

<sup>9)</sup> Chauvenet, Compt. rend. Acad. Sciences 152, 187.

<sup>10)</sup> Curie, Chem. News 28, 307.

<sup>11)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 26, 1235 [1904]; Chem. Ztbl. 1904, II, 1695.

<sup>12)</sup> D. R. P. 40 393.

<sup>13)</sup> Darzens u. Bourion, Compt. rend. Acad. Sciences 153, 272 [1911].

<sup>14)</sup> Ann. Physik. Chem. (3) 46, 438 [1856].

<sup>15)</sup> Wurtz, Amtl. Ber. über die Wiener Weltausstellung 1873, III, 657.

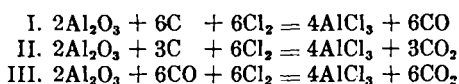
<sup>16)</sup> Marberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. 22, 2658 [1889].

darin, daß das alte Verfahren technisch sehr große Schwierigkeiten bot.

Es ließ sich nicht jede Kohle verwenden, das Aluminiumoxyd und die Kohle mußten unter Benutzung eines Bindemittels brikkettiert werden, und die Behandlung dieser Brikketts erfolgte in von außen beheizten Reaktionskammern. Es ist aber außerordentlich schwierig, Apparaturen auf die für die Chlorierung des Oxyds erforderliche recht hohe Reaktionstemperatur zu erhitzen und dabei gleichzeitig ein Konstruktionsmaterial zu verwenden, das die Wärme gut überträgt und doch bei hohen Temperaturen chlorbeständig ist. Die gewöhnlichen Gebrauchsmetalle scheiden für diesen Zweck ohne weiteres aus. Steinmaterialien, wie Silicasteine u. dgl., sind erstens schlechte Wärmeüberträger, und zweitens ist es nicht möglich, auch mit dem besten Kitt, auch bei hohen Temperaturen absolut gasdichte Apparaturen zu bauen, wie sie für das Verfahren erforderlich sind. Denn das Ausströmen von Gasen ist aus Gesundheitsrücksichten zu vermeiden und das Arbeiten unter Unterdruck nicht möglich, weil die eingesaugte Luft das Reduktionsmittel verbrennen und das gebildete Aluminiumchlorid wieder zersetzen würde.

Es wurden deshalb, besonders in der amerikanischen Patentliteratur, zahlreiche Vorschläge gemacht, die Außenheizung bei dem Verfahren zu umgehen. Es sollten die Reaktionsstoffe und die Gase hochoverhitzt eingeführt werden<sup>17)</sup>, oder es sollten elektrische Innenheizungen<sup>18)</sup> in die Apparate eingebaut werden. Welches Material ermöglicht aber den Bau von Vorheizern oder von Wärmeregeneratoren in großtechnischen Ausmaßen, in denen man Chlor auf Temperaturen von beispielsweise 700–800° bringen kann? Andere Vorschläge gingen dahin, in den Reaktionsräumen gleichzeitig andere sehr stark exotherm verlaufende, also wärmeliefernde Reaktionen ablaufen zu lassen, z. B. die Verbrennung von metallischem Aluminium mit Chlor<sup>19)</sup> oder die Verbrennung im Überschuß zugemischter Kohle mit peinlich vorgetrockneter Luft oder mit Sauerstoff<sup>20)</sup>. Es sollte dann die durch diese Reaktionen entwickelte Hitze dazu dienen, das Aluminiumoxydkohlegemisch und das Chlor auf die erforderliche Reaktionstemperatur zu bringen. Solche Beimengungen bedingen aber einen erhöhten Kostenaufwand und erschweren im Falle der Zumischung von Verbrennungsluft die Kondensation der erzeugten Aluminiumchloriddämpfe.

Nun sind aber die Reaktionen



selbst an und für sich exotherm, und zwar in steigendem Maße in der angegebenen Reihenfolge. Es war also nicht ohne weiteres ausgeschlossen, den exothermen Charakter der Aluminiumchloridbildungsreaktion aus dem Oxyd sich als einzige Wärmequelle nutzbar zu machen.

Voraussagen ließ sich allerdings darüber theoretisch recht wenig, da man die tatsächlich frei werdenden Wärmemengen nicht kennt. Außer den Bildungswärmen der einzelnen Reaktionsteilnehmer sind noch die Verdampfungs- und Dissoziationswärme des Aluminiumchlorids zu berücksichtigen, und alle diese Werte sind bei den hohen Temperaturen, bei denen praktisch gearbeitet wird, nicht bekannt. Ich habe deshalb in dem Reaktionsschema keine Zahlen für die frei werdenden Calorien eingesetzt. Wie unsicher die Verhältnisse

liegen, geht z. B. auch daraus hervor, daß Mellor<sup>21)</sup> für die Reaktion I + 30,2 cal errechnet, während Spitzin<sup>22)</sup> für dieselbe Reaktion – 10 cal, also sogar endothermen Charakter annimmt. Bei der praktischen Durchführung des Prozesses mit Kohle und Chlor reicht aber, wie wir später sehen werden, die frei werdende Wärmemenge zum Ablauf der Reaktion aus, hauptsächlich wohl auch deshalb, weil der Prozeß stets teilweise nach Reaktion II verläuft, die wesentlich stärker exothermen Charakter als I zeigt.

Wir wollen trotz des Gesagten einmal annehmen, daß wir unter Einsetzung der Werte für die spezifischen Wärmen – Aufheizung der Reaktionsteilnehmer – für die Bildungswärmen, Verdampfungs- und Dissoziationswärme des Aluminiumchlorids die insgesamt frei werden Wärmemengen genau kennen würden. Die Möglichkeit, auf Grund dieser Daten über den Verlauf des Prozesses bestimmte Aussagen zu machen, also z. B. vorauszusagen, daß der Wärmeüberschuß hinreichend groß ist, um damit dauernd ohne Wärmezufuhr bzw. ohne Wärmeregeneration genügend hohe Temperaturen für den Reaktionsverlauf aufrechtzuerhalten, besteht nicht ohne Berücksichtigung der Reaktionsgeschwindigkeiten.

Der Ablauf eines exothermen Prozesses ohne Wärmezufuhr ist bei Reaktionen zwischen festen Körpern und Gasen nur dann möglich, wenn die Reaktion an der Stelle, an der die Gase mit dem festen Material in Berührung kommen, sich genügend rasch vollzieht. Dabei ist Bedingung für das Gelingen eines solchen Prozesses, daß die hier sofort auftretende Reaktionswärme genügend groß ist, um die neu zuströmenden kälteren Gase wieder auf die Ansprechttemperatur zu bringen. Das ist aber meist nicht der Fall. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering – dementsprechend die plötzliche Wärmeentwicklung –, so wird infolge der Abkühlung durch die neu hinzutretenden Reaktionsgase dem Reaktionsherd mehr Wärme entzogen als an der gleichen Stelle durch die betreffende Reaktion neu geliefert wird. Es tritt dann Temperaturerniedrigung ein, und der Reaktionsherd wird mehr oder weniger rasch erlöschen.

Auch nach der neuesten Literatur über Aluminiumchloridherstellung aus oxydhaltigen Materialien war keineswegs zu erwarten, daß ohne Erhitzung auszukommen war.

Noch in einem erst im Jahr 1929 druckschriftlich erschienenen amerikanischen Patent<sup>23)</sup> ist für die Herstellung von Aluminiumchlorid aus Oxyd und Phosgen äußere Heizung der Apparatur mit Gasbrennern vorgeschrieben. Auch die Gulf Refining Co. (Port Arthur, Texas), bei der man sich schon sehr lange mit dem Problem der technischen Herstellung von wasserfreiem Aluminiumchlorid für Crackzwecke befaßt, hat diese Anschauung in verschiedenen ihrer Patente vertreten. So weist sie noch in einem 1927 eingereichten und Ende 1928 erschienenen Patent<sup>24)</sup> auf die großen Schwierigkeiten der Wärmezufuhr hin. Es wird deshalb in diesem Patent empfohlen, mit Kohleüberschuß zu arbeiten und diesen in dem Reaktionsraum mit Sauerstoff zu verbrennen, um „so die Reaktion durchführbar zu gestalten“. Nach neuesten Veröffentlichungen von McAfee im Jahre 1929<sup>25)</sup> ist diese Arbeitsweise, auf die ich später noch näher eingehen werde, die heute praktisch in der Gulf Refining ausgeübt. Auch in anderen Patenten<sup>26)</sup> ist ausdrücklich hervorgehoben, daß die Reaktionswärme bei der Behandlung von Bauxit mit Chlor und Reduktionsmitteln keinesfalls genüge, um „einerseits die erforderliche Temperatur für den Fortgang der Reaktion aufrechtzuerhalten

<sup>21)</sup> J. Mellor, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry 5, 270 [1924].

<sup>22)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 189, 339 [1930].

<sup>23)</sup> Nr. 1 698 324.

<sup>24)</sup> Nr. 1 690 990.

<sup>25)</sup> Ind. Engin. Chem. Bd. 21, 670 ff. [1929].

<sup>26)</sup> Siehe z. B. D. R. P. 397 673, Schw. Pat. 97 867.

<sup>17)</sup> Amer. Pat. 1 698 324.

<sup>18)</sup> Norw. Pat. 31 385.

<sup>19)</sup> D. R. P. 397 673 vom 4. 1. 1921; Schweiz. Pat. 97 867.

<sup>20)</sup> Amer. Pat. 1 690 990 u. 1 147 832.

und andererseits die durch die Verdampfung des Aluminiumchlorids weggeführten Wärmemengen zu kompensieren“.

Wir konnten durch unsere eigenen Arbeiten die zitierten und ähnliche Angaben in der Literatur nicht bestätigen. Im Werk Ludwigshafen der I. G. Farbenindustrie A. G. haben wir vor einigen Jahren Versuche zur Aluminiumchloridgewinnung aufgenommen, mit dem Ziel, die Ausnützung der Wärme der Aluminiumchloridbildungsreaktion zur Grundlage eines kontinuierlichen technischen Verfahrens zu machen. Versuche auf dem Aluminiumchloridgebiet waren schon im Jahr 1912 begonnen worden, mußten aber in der Kriegs- und Nachkriegszeit aus verschiedenen Gründen zurückgestellt werden.

An der Durchführung der Arbeiten, für die die Werksleitung in Erkenntnis der Bedeutung des Produktes in großzügiger Weise die erforderlichen Mittel zur Verfügung stellte, war vor allem auch unser am 31. Januar 1930 verstorbener Laboratoriumsleiter Dr. J. Brode beteiligt, dessen anregender und trotz aller Schwierigkeiten immer hoffnungsfroher Mitarbeit ich an dieser Stelle besonders warm und dankbar gedenken möchte.

Das versuchsmäßige Arbeiten mit Chlor, Kohlenoxyd, Phosgen und Aluminiumchlorid in großen Mengen und dabei Temperaturen gegen 1000° ist nicht einfach, nicht billig und vor allem auch nicht ungefährlich. Viel Geduld, große Vorsicht und einwandfreie Sicherheitsmaßnahmen waren notwendig. Wir konnten nachweisen, daß die Gewinnung von wasserfreiem Aluminiumchlorid aus tonerdehaltigen Rohmaterialien im kontinuierlichen Betrieb ohne jede äußere Wärmezufuhr möglich ist. Nach einmaligem Einleiten der Reaktion liefert lediglich die Chlorierungsreaktion infolge ihres exothermen Charakters die nötige Reaktionswärme<sup>27)</sup>. Damit war die Hauptschwierigkeit, nämlich die der äußeren Wärmezufuhr, bei diesem Prozeß gegenstandslos und zum erstenmal gegenüber allen bekannten Prozessen eine kontinuierliche Arbeitsweise möglich geworden.

Soweit es im Rahmen dieses Vortrages und mit Rücksicht auf das Werksinteresse möglich ist, sei das Verfahren hier kurz beschrieben.

Wir benutzen einfache, 10 bis 20 m hohe Schachtofen und arbeiten nach dem Gegenstromprinzip, indem wir das tonerdehaltige Rohmaterial und die Reaktionsgase einander entgegenschicken. Der äußere Teil solcher Öfen besteht aus einem völlig dichten Eisenmantel, so daß jedes Austreten der sehr gesundheitsschädlichen Gase ausgeschlossen ist. Der innere Teil besteht aus einem Zylinder, der aus keramischem Material hergestellt ist, das auch bei sehr hohen Temperaturen gegen Chlor und Aluminiumchloriddämpfe beständig ist. Der zwischen dem äußeren Mantel und dem inneren Zylinder verbleibende Hohlraum ist mit einem gut wärmeisolierenden Stoff wie Kieselgur, Schlackenwolle oder dgl. ausgefüllt. Am unteren Teil des Ofens befindet sich eine Einführung für die Reaktionsgase, z. B. Kohlenoxyd und Chlor, die durch geeignete Vorrichtungen gleichmäßig verteilt werden. Am oberen Teil des Ofens, der Einfüllung, werden Ton oder Bauxit in entwässertem Zustand kontinuierlich zugebracht, während am unteren Ende des Schachtofens die größtenteils aus Kieselsäure bestehenden Rückstände durch mechanische Vorrichtungen herausgeschafft werden. Die Reaktionsgase (hauptsächlich Kohlendioxyd) verlassen zusammen mit den gebildeten Aluminiumchloriddämpfen den Ofen durch einen seitlichen Stutzen am oberen Teil und gelangen von dort in die Kondensationsanlage. Diese besteht aus einer Reihe luft- oder wassergekühlter Zylinder, die mit geeigneten Austragsvorrichtungen für das sehr hygroskopische und nicht einfach zu handhabende Produkt ver-

sehen sind. Die der Aufnahme des fertigen Aluminiumchlorids dienenden eisernen Kammern haben wir schon jahrelang ohne merkliche Korrosionserscheinungen in Betrieb, weil jeder Zutritt von Feuchtigkeit, auch Luftfeuchtigkeit, vermieden wird.

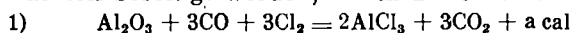
Vor der Inbetriebnahme eines Ofens wird die Füllung, d. h. also der Ton, Bauxit oder dgl., durch Verbrennen von Generatorgas im Ofen auf schwache Rotglut gebracht. Sind etwa 500° erreicht, so werden die Feue- rungsgase abgestellt und die Reaktionsgase kalt ein- geblasen. Es tritt nach kurzer Zeit eine sehr lebhafte Temperatursteigerung ein, und man muß beim „An- fahren“ solcher Öfen die Zuführung der Reaktionsgase vorsichtig regulieren, daß keine Überhitzungen ein- treten. Doch stellt sich durch die dauernde Zufuhr neuer kalter Tonerdematerialien und die Entfernung der ausgebrauchten Massen schließlich ein Dauerzustand in der Temperaturverteilung ein, bei dem eine geregelte Bildung von Aluminiumchlorid stattfindet. Der äußere Metallmantel bleibt während des Prozesses praktisch kalt, während im Innern der Öfen Temperaturen von etwa 900° herrschen. Das Verfahren arbeitet völlig kon- tinuierlich, und unsere Öfen mit mehreren Tonnen Tagesproduktion sind teilweise schon jahrelang in Be- trieb, ohne daß ernstliche Störungen sich gezeigt hätten oder irgendwelche Wärmezufuhr notwendig gewesen wäre. Der große technische Vorteil unseres Verfahrens liegt eben darin, daß wir das dauernde Abkühlen und Wiederaufheizen der Öfen, deren Ausmauerungen immer gewisse Mengen Chlor, Aluminiumchlorid, Phosgen usw. absorbiert enthalten, vermeiden können. Denn nur so ist eine lange Haltbarkeit der Apparaturen zu erreichen.

Mit welch großem Apparateverschleiß man bei einer diskontinuierlichen Arbeitsweise rechnen muß, hat uns erst neuerdings wieder ein Artikel von McAfee<sup>28)</sup> von der Gulf Refining Co. gezeigt.

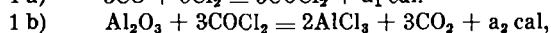
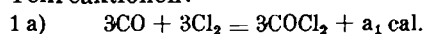
McAfee hat mit einem großen Aufwand von Arbeits- kraft und Geldern das alte diskontinuierliche Kohleverfahren der Aluminiumchloridherstellung in 15jähriger Arbeit technisch durchgebildet und arbeitet so<sup>29)</sup>, daß die Chlorierungsöfen täglich mit einem Kohle-Luft-Gemisch angeheizt werden; dann wird 8 bis 10 h chloriert, frisch gefüllt, wieder aufgeheizt usf. Die Folge ist, daß bei dieser Arbeitsweise die Ofen- ausmauerungen höchstens 100 Tage halten und dann durch neue ersetzt werden müssen. —

Wenn wir einen Ofen nach unserem Verfahren in der vorher geschilderten Weise z. B. mit Ton und einem Ge- misch von Kohlenoxyd und Chlor betreiben, so zeigt sich nach einiger Zeit, daß die Temperatur im untersten Teil des Ofens allmählich absinkt, weil dort kalte Reaktions- gase auf verhältnismäßig weit ausgenützten, d. h. durch- chlorierten Ton treffen. Der Ofen geht zwar nicht aus, aber der an Aluminiumoxyd schon recht verarmte Ton setzt mit den kalt eintretenden Gasen nicht mehr lebhaft genug um. Die Ausnützung des Tons kann unter Um- ständen nicht weitgehend genug geführt werden, und die Tonerdeausbeute bleibt technisch unbefriedigend.

Durch eine andere Wärmeverteilung kann dieser Nachteil beseitigt werden, indem die Gesamtreaktion



in zwei Stufen ausgeführt wird, nämlich den beiden Teilreaktionen:



wo  $a = a_1 + a_2$  ist.

Die insgesamt frei werdende Wärmemenge bleibt hierbei natürlich dieselbe. Man kann zur Erreichung dieses Effektes das kalte Kohlenoxyd-Chlor-Gemisch bei dieser Arbeitsweise z. B. zuerst über einen die Phosgen-

<sup>27)</sup> Vgl. Deutsche Patentanm. B. 120 384, Kl. IV/12 m. Ullmann, Encyklopädie d. techn. Chemie 1928, Bd. I, 272. Schw. Pat. 134 359. Franz. Pat. 645 335.

<sup>28)</sup> Ind. Engin. Chem., Bd. 21, 670 ff. [1929].

<sup>29)</sup> Amer. Pat. 1 690 990.

bildung beschleunigenden Kohlekontakt leiten, an dem die Reaktion 1a) sofort unter großer Wärmeentwicklung eintritt. Die so gewonnenen etwa 500° heißen Gase (die nach Verlassen des Kohlekontaktes zu einem großen Teil aus Phosgen bestehen), führen wir ohne Wärmeverlust unten in den Schacht ein, kommen also mit bereits durch die Teilreaktion 1a vorgewärmten Gasen an das schon am meisten ausgenützte Rohmaterial (also wieder Anwendung des Gegenstromprinzips). Dieser Kunstgriff<sup>30)</sup> bedeutet, wie gesagt, nur eine andere Wärmeverteilung, die Gesamtwärmebilanz ändert sich dadurch nicht, aber wir erreichen so, daß auch im unteren Teil des Reaktionsofens, in dem sich schon weitgehend ausgenütztes Rohmaterial befindet, die Temperatur nie zu stark abfällt.

Es wurde oben erwähnt, daß wir als Reduktionsmittel Kohlenoxyd verwenden können. Dieses Gas ist heute technisch recht leicht zugänglich, unser Verfahren ist aber nicht auf Kohlenoxyd beschränkt. An dessen Stelle kann vielmehr mit gleichem Erfolg auch Kohle verwendet werden. Man arbeitet dabei vorteilhaft entweder in der Weise, daß man Briquets aus dem tonerhaltigen Material und porenbildenden kohlenstoffhaltigen Stoffen, wie Sägemehl, Torf u. dgl., nach einem in unserem Werk Bitterfeld ausgearbeiteten Verfahren<sup>31)</sup> chloriert, oder man betreibt unter Verwendung stückiger Kohle und unter Umgehung des Briquetierungsprozesses den Chlorierungssofen selbst mit Hilfe des in ihm erzeugten Wärmeüberschusses als Kohlenoxydgenerator. Die Öfen werden in diesem Fall mit einem feinstückigen Gemisch von trockenem Koks und Ton oder Bauxit gefüllt und dieses Gemisch in der geschilderten Weise mit Kohlenoxyd und Chlor behandelt. Die im unteren Teil des Ofens beim Chlorierungsprozeß entstandene heiße Kohlensäure setzt sich dann im oberen Teil des Schachts mit dem Koks nach der endothermen Reaktion  $\text{CO}_2 + \text{C} = \text{CO}$  wieder zu Kohlenoxyd um. 1 mol Kohlensäure kann uns also 2 mol Kohlenoxyd liefern. Verläuft diese Reaktion auch nur zu 50% im Sinne der Kohlenoxydbildung — und dazu reicht bei größeren Systemen unser Wärmeüberschuß bei weitem aus —, so haben wir das gesamte eingeführte Kohlenoxyd regeneriert und können es in den Prozeß zurückführen<sup>32)</sup>. Wir können also in einer und derselben Apparatur zwei Prozesse durchführen. Einmal die exotherm verlaufende Chlorierungsreaktion und dann mit Hilfe ihres Wärmeüberschusses die endotherm verlaufende Kohlensäurereduktion.

Die Qualität des nach dem geschilderten Verfahren erhaltenen Endproduktes hängt in erster

<sup>30)</sup> Schw. Pat. 134 359, Franz. Pat. 645 335, Engl. Pat. 307 524.

<sup>31)</sup> Franz. Pat. 636 339, Öst. Pat. 114 181.

<sup>32)</sup> Engl. Pat. 307 524.

Linie von der Art der verwendeten Rohmaterialien ab. Die in diesen enthaltenen Verunreinigungen, wie Titan und Eisen, werden ebenfalls chloriert und verlassen als flüchtige Chloride zusammen mit dem Aluminiumchlorid den Ofen. Sie lassen sich vom Aluminiumchlorid durch einfache Fraktionierung nur teilweise trennen. Unser Aluminiumchlorid, das wir unter der Bezeichnung „Aluminiumchlorid wasserfrei sublimiert eisenhaltig“ seit einiger Zeit in den Handel bringen, enthält infolgedessen etwa 97%  $\text{AlCl}_3$ , 2,5%  $\text{FeCl}_3$  und 0,5%  $\text{TiCl}_4$ . (Der Titangehalt erklärt sich dadurch, daß jeder Ton oder Bauxit gewisse Mengen Titan in oxydischer Form enthält.) Das Produkt stellt eine fein- bis grobkristalline Masse von gelblichbrauner Färbung dar. Der Versand erfolgt normalerweise in dichtschließenden eisernen Trommeln.

Über die zahlreichen Verwendungsmöglichkeiten<sup>33)</sup> des wasserfreien Aluminiumchlorids existiert eine sehr umfangreiche Literatur, und außerdem sei hierfür auf den Vortrag von Dr. K r ä n z l e i n, Höchst, verwiesen<sup>34)</sup>. Es seien hier nur die Industrien der Farbstoffe, der verschiedenartigsten Zwischenprodukte für Farb- und Riechstoffe und die Petroleumindustrie als hauptsächlich Aluminiumchloridverbraucher genannt. Sicher ist, daß die technische Durchführung eines großen Teils der bekannten Aluminiumchloridreaktionen durch den hohen Preis des Aluminiumchlorids bisher ausgeschlossen war. Wir haben durch unser neues Verfahren ein wesentlich verbilligtes Produkt auf den Markt gebracht, das in den meisten Fällen das teure reine Aluminiumchlorid ersetzen kann. Heinrich Biltz hat z. B. schon im Jahre 1893<sup>35)</sup> festgestellt, daß in vielen Fällen das im Handel befindliche technische einfach sublimierte Aluminiumchlorid aus Aluminium dem ganz reinen doppelt sublimierten sogar überlegen ist. Auch ist ja bekannt, daß das in unserem technischen Produkt als Verunreinigung enthaltene wasserfreie Eisenchlorid oft ähnliche Kondensationsreaktionen zeigt wie Aluminiumchlorid<sup>36)</sup>.

Adolf v. B a e y e r schrieb vor 50 Jahren<sup>37)</sup>, daß die von F r i e d e l und C r a f t s gefundene Chloraluminiummethode in bezug auf die Mannigfaltigkeit der Erfolge fast an das Märchen von der Wünschelrute erinnere. Lassen Sie uns von dem Märchen nun recht viel in gewinnbringende Wirklichkeit umsetzen, nachdem es gelungen ist, die Herstellung der Wünschelrute zu vereinfachen und zu verbilligen.

[A. 92.]

<sup>33)</sup> Siehe z. B. H o u b e n - W e y l, Die Methoden der organischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 2, 570 ff. [1922].

<sup>34)</sup> Aluminiumchlorid in der organischen Chemie. Referat vgl. diese Zeitschrift 43, 561 [1930], im Wortlaut als Sonderdruck im Verlag Chemie, Berlin W 10, erschienen.

<sup>35)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 26, 1960 [1893].

<sup>36)</sup> Siehe z. B. Canadian Journ. Res. 2, 31, 34 [1930]; Chem. Ztrbl. 1930, I, 3050. <sup>37)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 12, 642 [1879].

## Überblick über Zwecke, Ziele und Arbeiten des Fachausschusses für Anstrichtechnik beim Verein Deutscher Ingenieure und Verein deutscher Chemiker.

Von Ministerialrat Dr. Ing. ELLERBECK, Berlin.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der 43. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Frankfurt a. M. am 11. Juni 1930.

(Eingeg. 19. Juni 1930.)

Der Fachausschuß für Anstrichtechnik, der im Jahre 1927 zur Förderung technisch-wissenschaftlicher Forschungsarbeiten auf seinem Fachgebiet beim Verein Deutscher Ingenieure ins Leben gerufen war, ist vor kurzem zu einem gemeinsamen Fachausschuß des Vereins Deutscher Ingenieure und des Ver-

eins deutscher Chemiker erweitert worden. Aus diesem Anlaß hat man mich ersucht, bei der heutigen Tagung einen Überblick über das Wesen, die Ziele und die Arbeiten dieses Ausschusses zu geben. Ich werde dabei freilich nicht viel Neues bringen können, sondern muß wiederholen, was darüber schon