

## Über die Darstellung von Chlor aus Salzsäure mittels Salpetersäure.

Von

G. Lunge und L. Pelet.

Wenn auch zur Zeit das Hauptinteresse in Bezug auf Darstellung von Chlor für industrielle Zwecke der Elektrolyse zugewendet ist, so wird es doch am Platze sein, auch jene anderen Chlordarstellungs-Verfahren einer wissenschaftlich-technologischen Untersuchung zu unterwerfen, bei denen die Salpetersäure als Sauerstoffüberträger dient, um aus Salzsäure Chlor frei zu machen. Für das ursprünglich von Schloesing vorgeschlagene und später von anderen Erfindern aufgenommene Verfahren, bei dem neben der Salpetersäure auch noch Mangandioxyd zur Verwendung kommt, ist dies bereits von Lunge und Pret ausgeführt worden (d. Z. 1893, 99). Vorliegende Arbeit, welche einen, theilweise verbesserten und ergänzten, Auszug aus der (französisch geschriebenen) Inauguraldissertation von Pelet bildet<sup>1)</sup>, soll diejenigen Verfahren beleuchten, bei denen von Mitanwendung des Braunsteins abgesehen und nur Salpetersäure angewendet wird.

Schon das von Dunlop (1847) in England patentirte Verfahren (s. u.) basirt auf dieser Reaction, die auch in den nächsten Jahren noch von anderen Erfindern aufgenommen wurde. Das Dunlop'sche Verfahren ist zwar viele Jahre hindurch in der Tennant'schen Fabrik in Glasgow ausgeführt worden, aber augenscheinlich nicht mit irgend erheblichem Gewinn, da es bei der Anlage einer neuen grossen Fabrik derselben Firma zu Hebburn am Tyne nicht dort eingeführt wurde (vergl. Lunge, Sodaindustrie, 2. Aufl., Bd. 1, S. 378). Es kam auch in Glasgow nur soweit in Anwendung, als man dabei die für die Bleikammern benötigte Nitrose darstellen konnte; die grosse Hauptmenge des Chlors wurde dort nach dem alten Braunsteinverfahren dargestellt, welches also billiger als das Dunlop'sche gewesen sein muss, soweit man nicht die Nitrose in den Bleikammern ausnutzen konnte. Wir können uns hierüber auch kaum wundern; die Regeneration der Salpetersäure aus den niederen Stickstoffoxyden war damals als fabrikmässige Operation gar nicht ausgeführt worden, wenn auch theoretisch als möglich bekannt. Ein weiterer Einwand gegen die Ausbreitung des Dunlop'schen Verfahrens musste es sein, dass dabei das Natron im

Rückstande als „Bisulfat“ bleibt, dessen Verwerthung stets eine schwierige und wenig vortheilhafte gegenüber derjenigen von gewöhnlichem Sulfat gewesen ist.

Vermuthlich ist es den bei der Fabrikation von Hilfsstoffen für die Theerfarbenfabrikation (Arsensäure, Phtalsäure u. s. w.) gemachten Erfahrungen zu danken, dass die Praktiker anfangen mit Processen zu rechnen, bei denen man Salpetersäure als Sauerstoffüberträger benutzt und zwar in der Art, dass sie nach Abgabe eines Theiles ihres Sauerstoffs immer wieder zu wirklicher Salpetersäure regenerirt wird, während sie ja bei der Schwefelsäurefabrikation, nachdem sie einmal in die Bleikammern eingeführt ist, nicht wieder als Salpetersäure auftritt und auftreten soll. Seit etwa 10 Jahren ist eine ganze Anzahl von neuen Patenten genommen worden, die auf die Darstellung von Chlor mittels Salpetersäure abzielen, und es sind auch wirklich Versuchsfabriken nach mehreren dieser Verfahren angelegt worden, welche allerdings keinen ökonomischen Erfolg gehabt zu haben scheinen. Gegen das Princip des Verfahrens beweist dies nichts; wie lange hat es gedauert, ehe das Ammoniaksoda-Verfahren zu einer brauchbaren Methode geworden war! Da aber über die wirklich bei jenen Verfahren erhaltenen Resultate nichts in die Öffentlichkeit gedrungen ist, so haben wir dieselben im Laboratorium durchgearbeitet und geben hiermit eine Übersicht der von uns gewonnenen Resultate. Die angewendeten Arbeitsmethoden und analytischen Verfahren sind in der oben erwähnten Dissertation ausführlich beschrieben.

### I. Königswasser.

Es liegt auf der Hand, dass alle Salpetersäure-Chlorverfahren principiell auf dieselben Reactionen gestützt sein müssen, welche im Königswasser auftreten. So allbekannt auch dieses Reagens seit den Anfängen chemischer Arbeit ist, so hat doch erst 1879 H. Goldschmidt bestimmt nachgewiesen (Wien. Acad. Ber. 1879, 242; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, 925), dass es im Wesentlichen Nitrosylchlorid, NOCl, mit wechselnden Mengen von Chlor enthält. Wegen der für unsere Untersuchung grundlegenden Wichtigkeit dieses Gegenstandes durften wir uns einer eigenen Untersuchung desselben um so weniger entziehen, als wir jetzt viel leichtere und genauere analytische Methoden für solche Zwecke besitzen.

Unser Apparat bestand aus einer Retorte mit in den Tubulus eingeschliffenem Hahntrichter, die mit drei Reihen von Absorptionsapparaten verbunden war, nämlich 1. einer

<sup>1)</sup> welche ich Interessenten gern zur Verfügung stelle. G. L.

Waschflasche, einer Zehnkugelhöhre und einer zweiten Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure; 2. einem Zehnkugelrohr und einer Waschflasche mit reinem Wasser; 3. drei Waschflaschen mit Jodkaliumlösung. Trockene Kohlensäure wurde längere Zeit durch den Apparat geleitet, ehe man die Säuren einführte; die Gase wurden mittels einer Vacuumpumpe durch das ganze System durchgesaugt und nach Beendigung der Erhitzung schliesslich noch 5 Stunden lang trockne Kohlensäure (oder auch trockne Luft) durchgesaugt, um sicher alles Gas in die Absorptionsgefässe überzuführen. Die Retorte wurde im Wasserbade erhitzt, bei verschiedenen Versuchen verschieden hoch, aber natürlich nie über 100°. Bei den Versuchen 1 bis 3 wurden conc. reine Salzsäure und conc. reine Salpetersäure in solchem Verhältnisse angewendet, dass genau 3 Mol. HCl auf 1 Mol. HNO<sub>3</sub> kamen. Nach der seit Goldschmidt's Arbeit für richtig anzunehmenden Gleichung

$$3\text{HCl} + \text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{NOCl} + \text{Cl}_2$$

hätte man in den Vorlagen gerade zwei Drittel des Chlors frei und ein Drittel des Chlors als Salzsäure finden sollen (herrührend von der Reaction  $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{NOCl} = \text{SO}_2(\text{OH})(\text{ONO}) + \text{HCl}$ ), und ferner gerade 1 Mol. Nitrosylschwefelsäure auf 1 Mol. HCl. (Der Übersichtlichkeit wegen wird hier und im Folgenden die in den Vorlagen gefundene Nitrosylschwefelsäure immer auf HNO<sub>3</sub> berechnet werden, um sie mit der als Ausgangsmaterial dienenden Salpetersäure direct in Beziehung bringen zu können.) In Wirklichkeit enthielten die Gase, berechnet auf das freie Chlor:

|                  | Erwartet nach obiger Gleichung | Gefunden |
|------------------|--------------------------------|----------|
| Freies Chlor     | 1,490 g                        | 1,490 g  |
| HCl              | 0,745                          | 0,824    |
| HNO <sub>3</sub> | 1,286                          | 1,213    |

Man erhielt also mehr Salzsäure und weniger Salpetersäure, als der Gleichung entspricht; eine Menge unersetzer Substanz war in der Retorte zurückgeblieben.

Bei Versuch 2 wurde zu einem ähnlichen Gemische von Salpetersäure und Salzsäure auch etwas Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,71 gesetzt und schliesslich bis 96° erhitzt. Es fand sich nun in den Vorlagen:

|                  | Erwartet | Gefunden |
|------------------|----------|----------|
| Freies Chlor     | 1,707 g  | 1,707 g  |
| HCl              | 0,8535   | 1,110    |
| HNO <sub>3</sub> | 1,514    | 1,481    |

Also wie vorher, so dass man annehmen musste, dass ein Theil der Salzsäure sich einfach als solche verflüchtigt hatte und der Reaction entgangen war. Bei Versuch 3 liess man deshalb das Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure tropfenweise in auf

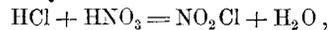
100° erhitze Schwefelsäure von 1,71 einfliessen unter welchen Umständen eine Bindung von Nitrosylschwefelsäure nicht eintreten konnte:

|                  | Erwartet | Gefunden |
|------------------|----------|----------|
| Freies Chlor     | 2,485 g  | 2,485 g  |
| HCl              | 1,2425   | 1,280    |
| HNO <sub>3</sub> | 2,215    | 2,161    |

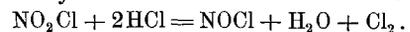
Hier stimmt nun die auf eine bestimmte Menge Chlor gefundene Menge von HCl so nahe mit der erwarteten überein, dass wir in der That die oben angeführte Reaction, bei der  $\text{NOCl} + \text{Cl}_2$  entstehen, als die richtige ansehen können.

Bei weiteren Versuchen mit Mischungen von Salzsäure und Salpetersäure in anderen Verhältnissen zeigte es sich, dass eine Vermehrung der Salpetersäure die Menge des als NOCl übergehenden Chlors gegenüber der des freien Chlors herabdrückt.

Es wurden auch Versuche angestellt, um zu entscheiden, ob, wie manche meinen, primär Nitrylchlorid entsteht:



das sich erst secundär mit mehr Salzsäure in Nitrosylchlorid und Chlor umsetzt:



Wir verdanken Herrn Prof. Bamberger die Mittheilung einer Methode zur Nachweisung von Nitrylchlorid, nämlich durch die Bildung von Diazobenzolsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.NO}_2$ , beim Einleiten der Gase in eine Lösung von Anilin in absolutem Äther; hierbei entsteht auch Diazobenzol und Anilinchlorhydrat, die aber durch ihre Unlöslichkeit in Äther leicht von der darin löslichen Diazobenzolsäure zu trennen sind. Es gelang aber nie, diese Säure nachzuweisen, oder irgend eine ihrer Reactionen zu erhalten, und wir müssen daraus schliessen, dass die aus dem Königswasser entweichenden Gase kein Nitrylchlorid enthalten.

Ein weiterer Versuch zeigte, warum Baudrimont, Gay-Lussac und später Goldschmidt in den zuerst aus Königswasser entweichenden Gasen mehr Chlor als im späteren Verlaufe der Versuche erhielten. Dies kommt daher, dass das Nitrosylchlorid in einem Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure viel leichter löslich als Chlor ist; letzteres geht also, in je nach der Concentration und Temperatur wechselnden Mengen, schneller als das Nitrosylchlorid fort.

Wenn die beiden Säuren im concentrirten Zustande angewendet werden, nämlich Salzsäure von 1,185 und Salpetersäure von 1,402, so färbt sich ein im Molecularverhältniss  $3\text{HCl} + 1\text{HNO}_3$  angestelltes Gemisch schon bei 14° gelb und bei 35° fängt deutliche Gasentwicklung an; beim weiteren

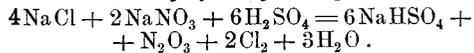
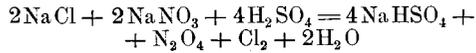
Erhitzen steigt die Temperatur bis 108,9° und bleibt dann stehen. Nimmt man verdünntere Säuren, so beginnt die Gasentwicklung erst bei höheren Temperaturen; der Endpunkt ist aber immer 108,9°, wobei die (inzwischen durch Wasserbildung verdünnten) Säuren unverändert überdestilliren, wie schon Baudrimont gefunden hat. Anfangs entweicht hauptsächlich, wegen seiner geringeren Löslichkeit, freies Chlor, dann kommt immer mehr Nitrosylchlorid, stets mit ein wenig unverändertem Chlorwasserstoff; bei 90 bis 100° ist die Gasentwicklung beendigt, die Lösung ist nun farblos und von jetzt an destilliren wässrige Salzsäure und Salpetersäure unverändert über, bis der constante Siedepunkt 108,9° erreicht ist.

## II. Dunlop's Verfahren.

Nach diesem 1847 patentirten Verfahren (Engl. Pat. No. 11626; Dingl. 151, 48) wird ein Gemenge von Chlornatrium und Natriumnitrat mit Schwefelsäure erhitzt, wobei freies Chlor und salpetrige Gase entweichen, während Natriumbisulfat im Rückstande bleibt. Das Gemenge von Chlor und salpetrigen Gasen wird durch mässig concentrirte Schwefelsäure geleitet, wobei das erstere unverändert durchgeht und auf Chlorkalk verarbeitet wird, während die letzteren mit der Schwefelsäure eine „Nitrose“ geben, deren Werth für die Schwefelsäurefabrikation in Bleikammern ebenso gross wie derjenige der entsprechenden Menge von Salpetersäure ist. Der überschüssige Sauerstoff der letzteren ist also dazu verwendet worden, um den Wasserstoff der Salzsäure ohne Aufwand von Braunstein zu oxydiren und somit billiges Chlor zu erhalten, und zwar sämmtliches Chlor des Kochsalzes. Diesem Vortheile steht freilich der Nachtheil gegenüber, dass man bedeutend mehr Schwefelsäure als bei der gewöhnlichen Sulfatfabrikation braucht, dass die Fabrikation nur in geschlossenen Eisencylindern stattfinden kann, und dass der in diesen bleibende Rückstand von „Bisulfat“ einen viel geringeren Werth als normales Sulfat (heute an vielen Orten sogar gar keinen Werth) besitzt. Diese Umstände würden genügen, um die schliessliche Aufgebung des Verfahrens selbst an seiner Ursprungsstätte zu erklären, selbst wenn nicht seine weitere Ausbreitung schon durch die Schwierigkeit einer weiteren Verwerthung der entstehenden Nitrose ihre Grenze gefunden hätte. Bei den früheren Preisverhältnissen für Braunstein und Chlorkalk scheint es immerhin in Glasgow längere Zeit lohnend gewesen zu

sein (s. o.), und da die dabei auftretenden Reactionen auch bei den späteren Salpetersäure-Chlorverfahren eintreten müssen, so erschien uns eine Durcharbeitung des Dunlop-Verfahrens in Bezug auf die Vollständigkeit der Chlorbildung u. s. w. von genügendem Interesse zu sein.

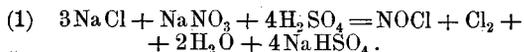
Die Reaction dieses Verfahrens ist in verschiedener Weise hingestellt worden, nämlich:



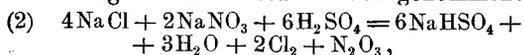
Im ersteren Falle braucht man doppelt so viel Salpeter und ein Drittel mehr Schwefelsäure, um dieselbe Menge Chlor wie im zweiten Falle zu erzielen. Im Grossen hat man wohl kaum die Verhältnisse nach der ersten Reaction angewendet, und hat wohl auch bei der zweiten nicht so viel Schwefelsäure genommen, um alles Natron in wirkliches Bisulfat umzuwandeln, wie wir dies im Kleinen, bei der Arbeit in Glasretorten, unbedingt thun mussten.

Wir führten nach der ersten Reaction vier vollständige Versuche durch, die wir aber nicht mittheilen, da die Arbeit unter solchen Verhältnissen natürlich ganz unpraktisch wäre. Der Apparat für die Versuche nach der zweiten Reaction war dem für die Untersuchung des Königswassers bestimmten sehr ähnlich. Das entweichende Gas hatte zuerst grün-röthliche Farbe; beim Nachlassen der Gasentwicklung wurde stärker erhitzt und nun rothbraunes Gas erhalten. Es gelang, das Chlornatrium auch hier vollständig zu zersetzen, bis auf ganz unbedeutende, durch Spritzen an die Oberseite der inneren Retortwand gelangende Mengen. Vom Natriumnitrat dagegen blieben in 3 Fällen 4,71 bis 10,87 Proc. zurück, nur in einem Falle war alles zersetzt. Die Temperatur, mit 100° anfangend, stieg bis 300°. Die Ergebnisse waren im Übrigen folgende: Freies Chlor 66,09 bis 72,11 Proc.; Chlor als Salzsäure wiedergefunden 27,53 bis 32,67 Proc.; als unzersetztes Kochsalz 0,06 bis 1,5 Proc.; Verlust 0 bis 1,4 Proc.; Salpetersäure als solche wiedergefunden 15,34 bis 24,23 Proc.; als Nitrosylschwefelsäure 69,63 bis 75,79 Proc.; in den Retorten als Nitrat zurückgeblieben 0 bis 10,87 Proc.; Verlust 0,02 bis 4,04 Proc.

Wir dürfen annehmen, dass die in den mit Wasser beschickten Vorlagen gefundene Salzsäure von Nitrosylchlorür, NOCl, her stammt, das sich mit dem Wasser zerlegt hat, und dass die Zersetzung im Wesentlichen folgende Gestalt hatte:



Hätte die Reaction den durch folgende Gleichung versinnlichten Verlauf genommen:



so hätten wir sämtliches Chlor als solches und sämtliche Salpetersäure als  $\text{N}_2\text{O}_3$  wiederfinden müssen. Da dies nicht der Fall war, vielmehr so viel  $\text{HCl}$  auftrat, so wird die Reaction nach der Gleichung (1) eingetreten sein, aber nur insofern, als die Verhältnisse der angewendeten Substanzen darauf stimmen. Da wir auf 1 Mol.  $\text{NaNO}_3$  nicht 3 Mol., sondern nur 2 Mol.  $\text{NaCl}$  angewendeten, so mussten wir bei Gleichung (1) erwarten, zwei Drittel der Salpetersäure in Form von  $\text{N}_2\text{O}_3$ , ein Drittel als solche wiederzufinden. Die oben angegebenen Zahlen (67 bis 76 Proc.) stimmen hiermit ziemlich gut überein. Sie zeigen allerdings etwas mehr Nitrosylschwefelsäure und weniger Salpetersäure, als man erwarten sollte (wenn man auf das unzersetzte Nitrat Rücksicht nimmt), aber dies erklärt sich leicht daraus, dass durch die Wirkung der aus dem  $\text{NOCl}$  entstehenden  $\text{HCl}$  auf die unverändert überdestillirende Salpetersäure ein Theil der letzteren nach der Königswasser-Reaction (s. o.) zersetzt wurde, wodurch wir weniger als die nach der Theorie zu erwartenden 33,3 Proc.  $\text{HNO}_3$  als solche und mehr  $\text{N}_2\text{O}_3$  als 66,7 Proc. wiederfinden mussten. Hiermit steht in Übereinstimmung, dass man auch mehr als die von der Theorie geforderten 66 Proc. freies Chlor bekam.

Während der ersten, durch die Entwicklung von grünen neben rothen Dämpfen charakterisirten Periode geht also vermuthlich im Wesentlichen die Reaction (1) vor, das heisst die Entwicklung von  $\text{NOCl}$  und  $\text{Cl}_2$ . Das  $\text{NOCl}$  zersetzt sich im Grossen, wo man nur Schwefelsäure vorschlägt, mit dieser in den Vorlagen zu  $\text{SO}_5\text{NH}$  und  $\text{HCl}$ . In der späteren Periode, wo die Dämpfe rothbraun gefärbt herüberkommen, wirkt die Schwefelsäure auf das überschüssige Natriumnitrat, und die nun entweichende Salpetersäure gibt mit der Salzsäure in Berührung mit der Schwefelsäure mehr  $\text{SO}_5\text{NH}$  und freies Chlor.

### III. Verfahren von Wallis.

Das Verfahren von Wallis (D.R.P. 71095; engl. Pat. 13822, 1892) besteht darin, dass man in eine mit Schwefelsäure beschickte „Zersetzungszelle“ ein Gemisch von flüssiger Salzsäure und Salpetersäure eintreten lässt, am besten von unten, um gute Durchmischung zu erhalten. Zur Be-

förderung der Mischung in der Gasentwicklung kann man mechanische Mittel anwenden, und wenn die Gasentwicklung nachlässt, wird sie durch heisse Schwefelsäure wieder belebt. Auch kann man durch den Apparat gepresste Luft durchleiten. Die Gase werden durch mit Schwefelsäure beschickte Vorlagen streichen gelassen, wo  $\text{NOCl}$  und  $\text{N}_2\text{O}_3$  unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure zurückgehalten werden. Aus dem  $\text{NOCl}$  entsteht dabei  $\text{HCl}$ , die man wiedergewinnen kann; besser wendet man aber einen solchen Überschuss von Salpetersäure an, dass alle Salzsäure in Chlor übergeht. Das aus den Schwefelsäurevorlagen entweichende Gas wird zur Befreiung des Chlors von Salzsäure erst mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser gewaschen und schliesslich noch durch Chlornatrium von Spuren von salpetriger Säure befreit. (Ein weiteres englisches Patent von Wallis, No. 13047, 1893, will Chlor durch die Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff auf concentrirte Lösung von Natriumnitrat darstellen; mit diesem haben wir uns nicht beschäftigt.)

Unser Versuchsapparat bestand aus einer Retorte mit in den Tubulus eingeschliffenem Hahntrichter, drei Waschflaschen mit Schwefelsäure, zwei mit Wasser und drei mit Jodkalium. Wir nahmen als Königswasser ein Gemisch von 4 Mol.  $\text{HCl}$  und 2 Mol.  $\text{HNO}_3$ . Die Schwefelsäure war 60° Baumé stark; sie wurde in der Retorte erhitzt und das Königswasser langsam eintropfen gelassen. Die entweichenden Gase waren, wie im vorigen Falle, anfangs rothgrün, später rothbraun; die Flüssigkeit färbte sich dunkelroth. Gegen Schluss des Versuches wurde neue Schwefelsäure zugegeben. Zuletzt saugte man 2 Stunden Luft hindurch und schritt dann zur Analyse.

Bei den ersten Versuchen wurde auf etwa 3 g  $\text{HCl}$  und 2,5 g  $\text{HNO}_3$  anfangs 8,5 g Schwefelsäure und zuletzt wieder ebensoviel zugegeben und über einer Bunsenflamme erhitzt. Man fand als freies Chlor 76,03 bis 65,56 Proc.; als  $\text{HCl}$  in den Vorlagen 19,41 bis 33,71 Proc.; in der Retorte geblieben 1,95 bis 0,47 Proc.; zusammen 97,39 bis 99,75 Proc. Von der Salpetersäure fand sich in der Schwefelsäure absorbiert 78,76 bis 61,64 Proc. als  $\text{N}_2\text{O}_3$ , 4,83 bis 4,25 als  $\text{HNO}_3$ , im Waschwasser 1,62 bis 0 Proc., in der Retorte geblieben 14,21 bis 34,29 Proc., insgesamt 99,42 bis 100,28 Proc.

Um womöglich diesen grossen Rückstand von Salpetersäure zu beseitigen, wurde bei den folgenden Versuchen nach Beendigung der ersten Operation nochmals 8,05 g Schwefel-

säure in die Retorte gegeben und dazu noch mehr Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure gesetzt, und zwar im Verhältniss 2 : 1; dann 2 : 2. Die Erhitzung wurde hier, wie bei den folgenden Versuchen, im Glycerinbade vorgenommen und die Temperatur nicht über 90°, einmal 96°, steigen gelassen. Man erhielt jetzt aus der Gesamtsalzsäure nicht mehr freies Chlor als früher (66 bis 69 Proc.), während in der Retorte ebensoviele Salpetersäure als früher blieb. Dies zu vermeiden gelang erst, als bei einem weiteren Versuche im zweiten Stadium nur Salzsäure (3 g) zugeführt wurde; jetzt fand sich allerdings nur 0,46 Proc. Salpetersäure in der Retorte und 1,96 Proc. in der Schwefelsäure, neben 96,54 Proc. als N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Von der Salzsäure wurde hier 64 Proc. in Chlor verwandelt.

Durch eine weitere Reihe von Versuchen (6) wurde bezweckt, die günstigste Temperatur für die Reaction zu ermitteln. Als solche stellte sich 120° heraus, bei welcher Temperatur man 76,44 Proc. des Chlors im freien Zustande erhielt; eine Steigerung der Hitze brachte keinen Nutzen. Die Salpetersäure vertheilte sich ungefähr wie bei den früheren Versuchen.

Es hatte sich also herausgestellt, dass man auch hier durchaus nicht alle Salzsäure in Chlor umwandeln kann, trotzdem die wasseranziehende Kraft der Schwefelsäure die Reaction befördert, auch nicht bei Überschuss von Salpetersäure. Es geht hier wie bei Dunlop's Verfahren; anfangs entsteht NOCl und Cl<sub>2</sub>; aus ersterem bildet sich in der vorgelegten Schwefelsäure SO<sub>2</sub>NH und HCl. Später destillirt dann freie Salpetersäure über, die auf die Salzsäure in den Vorlagen wirkt und etwas mehr Chlor bildet.

Wenn man aber der Schwefelsäure in den Vorlagen gleich freie Salpetersäure beimengt, so ändert sich die Sache, denn jetzt trifft die bei der Spaltung des Nitrosylchlorids gebildete Salzsäure schon im Entstehungsmomente die nöthige Salpetersäure an und wird sofort zu Chlor oxydirt. Drei zu diesem Zwecke angestellte Versuche, bei denen man etwa ein Drittel soviel Salpetersäure, als in die Retorte kam, schon in den Schwefelsäurevorlagen zusetzte, bestätigten dies; denn jetzt konnte man 90 bis 95, und unter Anrechnung der in der Retorte zurückbleibenden Salzsäure sogar 97 Proc. des HCl in Chlor umwandeln. Man würde also im Grossen eine so gut wie vollständige Zerlegung der Salzsäure erreichen können, wenn man die Salpetersäure, welche sich in der vorgelegten Säure condensirt, sich dort anhäufen lässt

und die Säuren aus den Vorlagen nur nach längeren Perioden entfernt. Dies sollte ganz gut angehen, wenn man eine ganze Batterie von Schwefelsäure-Vorlagen anwendet, deren erste sich mit Salpetersäure beladen können, während die letzten immer noch N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> absorbiren können. Die ersten Vorlagen verwandeln also das Nitrosylchlorid durch die freie Salpetersäure in freies Chlor und SO<sub>2</sub>NH.

#### IV. Verfahren von G. & E. Davis.

Bei dem Verfahren von G. & E. Davis (engl. Pat. 6416, 6698 und 6831, 1890) soll die Salpetersäure gleich immer regenerirt werden, und wird auch die Condensation von flüssiger Salzsäure ganz umgangen.

Man zersetzt Kochsalz mit Schwefelsäure, am besten in einem mechanischen Ofen, in dem aber die Verbrennungsgase vom Chlorwasserstoff getrennt bleiben. Auf diesen Ofen folgen mehrere mit Salpetersäure gespeiste, mit Bimstein u. dgl. gefüllte Thürme, dann mit Schwefelsäure gespeiste Thürme, darauf ein Waschthurm mit Wasserspeisung und zuletzt ein Saugapparat, der die Gase durch den ganzen Apparat hindurchzieht. Das Salzsäuregas bildet beim Zusammentreffen mit der Salpetersäure in dem ersten Thurme Chlor und Nitrosylchlorür, das in einem zweiten und nöthigenfalls noch in einem dritten Salpetersäure-Thurme zersetzt wird; die hierbei entstehenden nitrosen Gase werden durch gleichzeitig beigemengte Luft wieder zu Salpetersäure oxydirt, so dass diese schliesslich nur als Sauerstoffüberträger auf das H der HCl dient. Beim weiteren Fortgehen streichen die Gase durch Schwefelsäure, welche die salpetrigen Gase zurückhält und das Chlor durchgehen lässt, das nöthigenfalls in dem letzten Thurme noch mit Wasser gewaschen wird.

Die Salpetersäure soll nicht über 1,40 spec. Gew. stark sein um das nöthige Reactionswasser zu liefern. Die aus den Absorptionsthürmen kommende Schwefelsäure soll zur Zersetzung des Kochsalzes gebraucht werden.

Die Reactionen, welche hier vorgehen, können folgendermaassen formulirt werden:

- (1)  $3 \text{HCl} + \text{HNO}_3 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{NOCl} + \text{Cl}_2$
- (2)  $\text{NOCl} + \text{HNO}_3 = \text{N}_2\text{O}_4 + \text{HCl}$
- (3)  $\text{NOCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_2\text{NH} + \text{HCl}$
- (3)  $2 \text{HCl} + \text{N}_2\text{O}_4 = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$
- (4)  $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HNO}_3$

Unser Versuchsapparat bestand aus folgenden Theilen. Zuerst kam eine Waschflasche mit Schwefelsäure zur Trocknung des hindurchzuleitenden Gases (Luft oder Kohlensäure); dann eine Retorte mit einge-

schliffenem Hahntrichter; dann eine Waschflasche mit Schwefelsäure zur Trocknung des Chlorwasserstoffgases; dann 2 Mitscherlich-Röhren und eine Zehnkugelhöhre mit Salpetersäure, die man in einem Wasserbade erhitzen oder abkühlen konnte, von denen übrigens, wie wir sehen werden, zuweilen nur ein Stück benutzt wurde; dann eine Waschflasche, ein Kugelrohr und noch eine Waschflasche mit Schwefelsäure; ein Kugelrohr und eine Waschflasche mit Wasser zur Zurückhaltung von HCl, drei Waschflaschen mit Jodkalium und schliesslich der Aspirator.

Wir stellten zwei Versuchsreihen an, die eine mit concentrirter Salpetersäure (1,4 spec. Gew.), die zweite mit solcher von 1,335. Bei einem Vorversuch wurden nur zwei Vorlagen mit Salpetersäure angewendet und die Temperatur derselben auf 0° gehalten. Die Salzsäure entwickelte beim Eintritt in die Salpetersäure ein grünes Gas, während die Salpetersäure sich rothbraun färbte. Als man zur Analyse schritt und die Vorlagen auf gewöhnliche Temperatur kamen, stellte sich starke Chlorentwicklung ein und die Flüssigkeit verhielt sich wie ein Königswasser.

Bei dem ersten Hauptversuche wurde nur eine Salpetersäurevorlage angewendet (mit Säure von 1,4 spec. Gew.) und auf 0° erhalten; vor, während und nach der Reaction wurde ein Kohlensäurestrom durchgeleitet, um absichtlich die Wirkung des Luftsaauerstoffs auszuschliessen. Die Salpetersäure war immer in grossem Überschuss im Verhältniss zur Salzsäure; zuletzt blieb noch 89 Proc. derselben unverändert. Bei 0° blieb trotz des Kohlensäurestroms noch viel HCl in der Salpetersäure zurück, und eine grosse Menge des HCl entwich unzersetzt, da es nur eine Vorlage mit Salpetersäure durchstreichen musste. Daher das ungünstige Resultat, dass nur 41,74 Proc. in Chlor umgewandelt wurde, während 30,07 Proc. HCl in der Salpetersäure blieb und 22,89 Proc. unverändert durchging (der Rest war als unzersetztes NaCl in der Retorte geblieben).

Ein zweiter Versuch wurde ähnlich angestellt, jedoch die Salpetersäurevorlage nach der Operation im Wasserbade auf 80° erhitzt, wobei sich viel grünes Gas entwickelte und die Salpetersäure sich allmählich entfärbte. Hier erhielten wir 64,91 Proc. des HCl als freies Chlor, 26,88 Proc. als HCl entwichen, 0,23 Proc. HCl der Salpetersäure bleibend, 6,02 Proc. in der Retorte als NaCl zurückgeblieben. Bei einem dritten, genau ebenso angestellten Versuche,

wo jedoch drei Salpetersäurevorlagen angewendet wurden und das NaCl besser zersetzt war (bis auf 1,46 Proc. HCl), erhielt man entsprechend mehr freies Chlor, nämlich 67,27 Proc. HCl, ausserdem 27,43 Proc. als HCl entwichen und 3,26 Proc. in der Salpetersäure bleibend. Die beiden letzten Versuche gaben also so gut wie identische Resultate und zeigen, dass die Salpetersäure jedenfalls erwärmt werden sollte.

Bei einem vierten Versuche wurde der Kohlensäurestrom durch einen Luftstrom ersetzt, sonst aber wie bei den beiden vorhergehenden verfahren. Jetzt erhielten wir 74,77 Proc. als freies Chlor, 22,04 Proc. als HCl und 1,97 Proc. HCl in der Salpetersäure. Bei einem fünften Versuche wurde anfangs genau wie bei dem vierten verfahren, aber dann die Retorte nochmals mit Kochsalz und Schwefelsäure beschickt. Nun erhielten wir die höchste Ausbeute an freiem Chlor bei diesem Verfahren, nämlich 82,25 Proc. (15,05 Proc. als HCl), vermuthlich, weil etwas der in die Schwefelsäure gelangenden Salzsäure dort durch die von der ersten Operation herstammende Salpetersäure in Chlor umgewandelt wurde. Bei No. 4 und 5 waren 3 Vorlagen mit Salpetersäure angewendet worden. In der Schwefelsäure blieb bis 23 Proc. Salpetersäure als  $\text{SO}_5\text{NH}$  zurück.

Zur Vergleichung wurden auch zwei Versuche mit verdünnter Salpetersäure (1,335) gemacht, der eine mit Kohlensäure-, der andere mit Luftstrom; hieraus sei nur angeführt, dass die Ausbeute an freiem Chlor auf 50,93 bez. 51,32 Proc. fiel, also eine solche Säure keinesfalls empfohlen werden kann.

Bei allen Versuchen, wo 3 Salpetersäurevorlagen angewendet wurden, zeigten sich folgende Erscheinungen: Nach beendeter Salzsäureentwicklung war die erste Vorlage stets rothbraun, die anderen kaum gefärbt. Wenn nun, unter fortdauerndem Kohlensäure- oder Luftstrom, erhitzt wurde, so entfärbte sich No. 1 allmählich und No. 2 wurde immer stärker rothbraun; weiterhin entfärbte sich No. 2 und die Färbung ging auf No. 3 über; zuletzt waren alle 3 Vorlagen nur schwach gelblich gefärbt.

Hieraus können wir für das Verfahren von Davis folgende Schlüsse ziehen:

Die Ausbeute an freiem Chlor ist am höchsten bei höherer Temperatur (80° bis 95°) der Salpetersäurevorlagen, bei Anwendung von concentrirter Salpetersäure (1,4 sp. Gew.) und eines Luftstromes. Die Reaction verläuft wesentlich nach der Gleichung:



Das Nitrosylchlorür, das sich besonders in der 1. Vorlage bildet, wird durch die Wärme und den Gasstrom weiter fortgetrieben, wirkt aber nicht auf die Salpetersäure, oder aber regenerirt sich immer wieder in der Hitze. In Folge der höheren Temperatur wird auch etwas Salpetersäure als solche in die Schwefelsäure fortgerissen und reagirt in dieser auf die dort vorhandene, bez. aus dem NOCl sich bildende Salzsäure, so dass man statt der nach obiger Gleichung zu erwartenden 66,7 bis auf 82,25 Proc. freies Chlor erhalten kann, dies jedoch nur in Gegenwart eines Luftstromes, der die aus dem Nitrosylchlorür entstehende salpetrige Säure weiter oxydirt.

### V. Verfahren von Taylor.

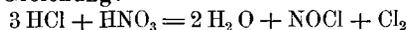
Taylor's englisches Patent No. 13 025, 1884, schreibt Folgendes vor. Das Salzsäuregas aus einem Sulfatofen wird in einen Thurm geleitet, in dem kalte, starke Salpetersäure herabfließt. Dort bilden sich Cl, NOCl und ein wenig N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Das Gasmengenge wird in concentrirte Schwefelsäure geleitet, wo die Stickstoffoxyde absorbirt werden, das NOCl unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure und Salzsäure. Das hier entweichende Gemenge von HCl und Cl wird wiederum durch Salpetersäure geleitet und die Producte wieder durch Schwefelsäure absorbirt, und man wiederholt dies so lange, bis fast reines Chlor entstanden ist. Die aus der Schwefelsäure entstandene Nitrose wird durch Wasser unter Durchleitung eines starken Luftstromes denitritirt, die entweichenden Gase werden in Wasser geleitet und regeneriren dort die Salpetersäure. Die in der Schwefelsäure zurückbleibende Salpetersäure kann durch Destillation gewonnen werden.

Wie man sieht, ähnelt das Verfahren von Taylor sehr dem (später patentirten) von Davis; die Hauptunterschiede sind, dass auf der einen Seite Taylor die Reaction durch öftere Wiederholung der Behandlung mit Salpetersäure nach dem Austritt der Gase aus der Schwefelsäure vollständiger zu machen sucht (was freilich nicht nur den Apparat complicirt, sondern auch die Verwendung und Regenerirung viel grösserer Mengen von Schwefelsäure erheischt); andererseits zieht Davis auch noch die Einwirkung von Luft schon während der ganzen Operation hinzu und nimmt an, dass die Regeneration der Salpetersäure sich dadurch continuirlich an Ort und Stelle vollzieht, während Taylor diese Regeneration einer besonderen Behandlung der im Process verwendeten Schwefelsäure überweist.

Unser Versuchsapparat bestand aus einer Retorte mit Hahntrichter, 3 Mitscherlich-Röhren mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., zwischen denen immer je eine Waschflasche mit Schwefelsäure eingeschaltet war, hierauf zur Aufnahme der Zersetzungsproducte 3 Waschflaschen mit Schwefelsäure, eine Waschflasche und ein Zehnkugelrohr mit Wasser und 3 Flaschen mit Jodkaliumlösung.

Bei dem ersten Versuche wurden die Vorlagen bei gewöhnlicher Temperatur gehalten und nur zuletzt etwas Luft durchgeleitet. Wir fanden 54,77 Proc. HCl in freies Chlor verwandelt, 38,75 Proc. in der Salpetersäure, 3,05 Proc. im Wasser. Hier war also sehr viel als Nitrosylchlorür in der Salpetersäure geblieben. Bei dem zweiten Versuche wurde dies erheblich verringert dadurch, dass man die Luft zuletzt 4 Stunden durchgehen liess; wir fanden nun 79,61 Proc. freies Chlor, 15,33 Proc. in der Salpetersäure und 2,85 Proc. im Wasser. Beim dritten Versuche wurden zuletzt, nach möglichster Austreibung der Chlorverbindungen in der Kälte, die Mitscherlich-Röhren (von denen aber wegen der grossen Schwierigkeit der Arbeit dieses Mal nur zwei gebraucht worden waren) auf 80° erwärmt, und nun blieb nur noch 8,22 Proc. HCl in der Salpetersäure, 1,61 Proc. im Wasser, während 88,85 Proc. in freies Chlor verwandelt wurde. Hätten wir bei den letzten Versuchen ebenso verfahren, wo wir 3 Mitscherlich-Röhren anwendeten, und rechnen wir ausserdem die in der Retorte und der Salpetersäure verbliebene HCl ab, so würden wir auf 96,53 Proc. HCl als Chlor und nur 3,47 Proc. unzersetzte HCl gekommen sein.

Auscheinlich wird also zunächst nach der Gleichung:



zwei Drittel des Chlors = 66,67 Proc. sofort frei. Das NOCl gibt mit der Schwefelsäure das letzte Drittel wieder als HCl ab, die bei dem zweiten Durchgange durch Salpetersäure wieder  $\frac{2}{3}$ , also 22,22 Proc. als freies Chlor abgibt. 11,11 Proc. kommen wieder in Form von NOCl in den dritten Salpetersäureapparat und geben hier wieder  $\frac{2}{3}$ , also 7,41 Proc., als freies Chlor ab. Wir kommen also zusammen bei drei Passagen auf 96,30 Proc., was mit der obigen Rechnung fast genau stimmt.

Wie man sieht, ist das Verfahren von Taylor ein sehr rationell erdachtes, doch nur unter der (vom Erfinder nicht angegebenen) Bedingung, dass die Salpetersäure erhitzt wird. Es ist vor einigen Jahren im Grossen versucht, aber wieder eingestellt worden. Möglicherweise kann der Misserfolg

gerade daran liegen, dass man die Salpetersäure nicht erhitzte; vielleicht auch daran, dass bei dem Sulfatofengase zu viel Feuchtigkeit war und daher die Salpetersäure sich zu sehr verdünnte. Dass letzteres vom Übel ist, haben unsere Versuche mit dem Verfahren von Davis gezeigt. Auch braucht man bei Taylor's Verfahren sehr viel Schwefelsäure, aus der die Salpetersäure durch eine besondere Operation regenerirt werden muss. Endlich mag auch die grosse Complicirtheit des Apparates ihn praktisch unhandlich gemacht haben, und Geduld und Geld mögen ausgegangen sein, ehe dieses sonst viel versprechende Verfahren im Grossen genügend durchgearbeitet war.

#### VI. Verfahren von Vogt und Scott.

In ihrem englischen Patente, No. 12 074, 1893, beschrieben Vogt und Scott folgendes Verfahren. Die von einer früheren Operation herrührende verdünnte Schwefelsäure wird in einem Schalenapparate concentrirt und aus der letzten Schale in einen Behälter fliessen gelassen. Aus diesem ergiesst sie sich in eine horizontale oder schwach geneigte Röhre, der entlang sie im Zickzack fliesst. Auf der Oberfläche der concentrirten Schwefelsäure fliesst ein Strom Salpetersäure in der Art, dass die beiden Säuren sich nicht mischen. Ebenfalls von oben her kommt ein Strom von Salzsäuregas, so dass alle drei Säuren in derselben Richtung gehen. Der Apparat wird auf  $125^{\circ}$  erhitzt, wobei die Reaction vor sich geht, dessen gasförmige Producte in einen Schwefelsäurethurm geführt werden, wo die Stickstoffoxyde zurückgehalten werden; in einem zweiten Thurme wird die Salzsäure durch Wasser zurückgehalten, so dass nur noch Chlor übrig bleibt. Das unten aus dem Rohre ausfliessende Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure kann noch hinreichend concentrirt für eine zweite Operation sein; wenn aber die Schwefelsäure zu verdünnt ist, so wird sie, wie erwähnt, in einem Schalenapparate wieder auf die nöthige Concentration gebracht.

Unser Versuchsapparat bestand aus einem 75 cm langen Glasrohre, das in einem Chlorcalciumbade ein wenig geneigt lag, mit den beiden Enden aus dem Bade herausragend. Das obere Ende war mit einem dreifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen; durch eine der Öffnungen ging der Hals einer Retorte, in der aus Kochsalz und Schwefelsäure HCl entwickelt wurde; durch die anderen beiden Öffnungen Hahntrichter für Schwefelsäure und Salpetersäure. Das untere Ende des langen Glasrohres war ausgezogen und führte zunächst in eine Sammel-

vorlage für die abfliessende Säure in der Art, dass die Gase nicht durch die letztere hindurchstreichen konnten; darauf wieder zu 3 Flaschen mit Schwefelsäure, 2 mit Wasser und 3 mit Jodkaliumlösung. Die Versuche waren hier sehr erschwert durch die unvermeidlich anzuwendenden Kautschukdichtungen am oberen und unteren Ende, welche von den heissen Gasen schnell angegriffen wurden.

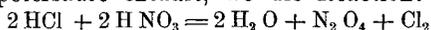
In zwei Versuchen erhielten wir A: 81,78 Proc. HCl als freies Chlor, 9,41 Proc. unverändert und B: 84,21 Proc. als freies Chlor, 11,32 Proc. unverändert im Waschwasser; in beiden Fällen noch 1 Proc. in der Salpetersäure. Unter Berücksichtigung des in der Retorte unzersetzt gebliebenen Salzes war also von der wirklich entwickelten HCl 85 Proc. in Chlor umgewandelt worden. Die Salpetersäure fand sich zum grösseren Theile in dem aus dem Rohre abfliessenden Säuregemisch, nämlich 1,88 bis 0,80 Proc. als  $\text{SO}_5\text{NH}$ , 64,26 bis 68,11 Proc. als  $\text{HNO}_3$ . Es war also ein sehr grosser Überschuss von Salpetersäure im Vergleich zur Salzsäure vorhanden. In der Absorptionssäure fand sich ferner 13,76 bis 20,29 Proc. als  $\text{SO}_5\text{NH}$  und 13,02 bis 7,65 Proc. als  $\text{HNO}_3$ . Der Verlust an Salpetersäure in Form von nicht absorbirbaren Verbindungen war hier grösser als bei den früheren Versuchen, nämlich 7,0 bis 3,35 Proc., während wir sonst (ausser bei einigen der Versuche nach Dunlop) kaum 1 Proc. verloren hatten. Wieviel dieses Verlustes durch den Angriff des Kautschuks veranlasst war, können wir natürlich nicht sagen.

Augenscheinlich war auch hier zunächst  $\frac{2}{3}$  des Chlors als solches und  $\frac{1}{3}$  als  $\text{NOCl}$  entwichen, und hatte letzteres in der vorgelegten Schwefelsäure noch theilweise mit der dort anlangenden Salpetersäure reagirt.

Die Ausbeute an freiem Chlor ist bei diesem Verfahren sehr günstig zu nennen, und der Zersetzungsapparat ist einfach; sehr günstig ist auch die continuirliche Arbeit. Aber der vermuthlich durch die hohe Temperatur hervorgerufene schliessliche Verlust von Salpetersäure ist bedenklich (falls nicht durch den Kautschuk verursacht), und die Wiedergewinnung der mit der abfliessenden, jetzt verdünnten Schwefelsäure gemischten grossen Mengen von Salpetersäure auch nicht eine ganz leichte Sache. Freilich wird in diesem Falle der Laboratoriumsapparat die Arbeit im Grossen kaum in maassgebender Weise nachahmen können; bei letzterer wird es vielleicht gelingen, die Salpetersäure länger im Contact mit der heissen Schwefelsäure zu halten und dabei besser auszunutzen; oder aber dies durch gründlichere Berührung mit dem Strome von Salzsäuregas zu thun.

### VII. Verfahren von Donald.

Bei diesem Verfahren (D.R.P. 45 104; engl. Pat. No. 62, 1887) wird das aus dem Sulfatofen kommende Salzsäuregas getrocknet, indem man es vermittels eines Gebläses durch Schwefelsäure streichen lässt; dann streicht es durch ein auf 0° gehaltenes Gefäss, das eine Mischung von starker Schwefelsäure und Salpetersäure enthält, wo die Reaction:



vor sich gehen soll, während die Schwefelsäure das bei der Reaction gebildete Wasser zurückhält. Die entweichenden Gase sollen nicht über 30° warm sein; sie werden wieder vermittels eines Gebläses durch verdünnte Salpetersäure geleitet, welche die Stickstoffoxyde zurückhält und zu Salpetersäure oxydirt, und werden schliesslich durch einen Schwefelsäure-Wascher geführt. In die Vorlagen mit verdünnter Salpetersäure wird zur Oxydation der niederen Stickstoffoxyde ein Luftstrom geleitet; die erste dieser Vorlagen wird erhitzt, die zweite auf 0° abgekühlt. Beide sind durch ein hohes, mit vielen Kugeln versehenes Bogenrohr mit Wasserspeisung verbunden. Die hier nicht in HNO<sub>3</sub> umgewandelten Stickstoffoxyde werden zuletzt in der Schwefelsäure zurückgehalten.

Das Verfahren unterscheidet sich also von demjenigen von Wallis dadurch, dass bei diesem flüssige Salzsäure und Salpetersäure gemischt in Schwefelsäure einfließen, während bei Donald gasförmige Salzsäure auf ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure wirkt (bei Davis und bei Taylor wirkt die gasförmige HCl zunächst nur auf Salpetersäure und erst später, indirect, auf das in den Schwefelsäurevorlagen sich bildende Gemenge von HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Von dem Verfahren von Vogt und Scott unterscheidet sich Donald's Verfahren erstens durch die Reactionstemperatur (0° gegenüber 125°) und zweitens dadurch, dass bei Vogt und Scott die Mischung von Salpetersäure mit der darunter wegfließenden Schwefelsäure gerade möglichst vermieden werden soll.

Wir stellten zunächst Vorversuche an, nur um zu sehen, wie viel trockenes HCl-Gas durch ein Gemisch von starker Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzt wird und fanden, dass über 90 Proc. in freies Chlor verwandelt wird, natürlich unter entsprechender Reduction von Salpetersäure.

Nun wurden zwei Versuche möglichst nach der Vorschrift des Patentes gemacht; nur wurden bei dem ersten die Salpetersäurevorlagen bei gewöhnlicher Temperatur gehalten. Wir fanden hier 38,6 Proc. freies Chlor, 3,9 Proc. als HCl entweichend,

64,5 Proc. in der Salpetersäure aufgelöst (als Cl und HCl). Die mit der Schwefelsäure anfangs gemengte Salpetersäure war vollständig in Nitrose umgewandelt, in den Vorlagen aber umgekehrt als HNO<sub>3</sub> vorhanden, da hier das Chlor seine oxydirende Wirkung ausgeübt hatte. Bei dem nächsten Versuche wurde die vorgelegte Salpetersäure heiss gehalten, und jetzt konnten wir nach Abzug des unzersetzt gebliebenen Kochsalzes 94,9 Proc. des HCl als freies Chlor (davon 2,53 Proc. in der Salpetersäure) und nur 5,1 Proc. als unverändertes HCl erhalten. Von der Salpetersäure blieb bei der Schwefelsäure 16,8 Proc. als SO<sub>5</sub>NH, 18,15 Proc. als HNO<sub>3</sub>; 48,4 Proc. in den Salpetersäurevorlagen, 12,8 als SO<sub>5</sub>NH und 2,2 Proc. als HNO<sub>3</sub> in der zuletzt vorgeschlagenen Schwefelsäure; Verlust 1,65 Proc.

Das Verfahren hat mithin gute Resultate ergeben; es ist ganz unnöthig, bei 0° zu arbeiten, und die Vorlagen sollten sogar erhitzt werden, um das Chlor auszutreiben. Aber die Regeneration der Salpetersäure zu starker Säure aus den verschiedenen Theilen des Apparates wird Umstände machen und die Menge der anzuwendenden und wieder zu concentrirenden Schwefelsäure ist ebenfalls eine bedeutende.

### VIII. Regeneration der Salpetersäure aus der Nitrose.

Wie wir gesehen haben, muss bei allen Verfahren zur Darstellung von Chlor durch Salpetersäure eine erhebliche Menge von Schwefelsäure angewendet werden, welche einen grossen Theil der Salpetersäure umgewandelt in Nitrosylschwefelsäure, SO<sub>5</sub>NH, zurückhält, also eine sogenannte „Nitrose“ bildet. Diese Verfahren sind mithin technisch nur denkbar, wenn die Nitrose wieder verwerthet wird. Bei dem Verfahren von Dunlop geschah dies ausschliesslich zur Speisung von Schwefelsäurekammern, was aber selbst in jener damals grössten Schwefelsäurefabrik der Welt (Tennants in Glasgow) dem Verfahren eine verhältnissmässig sehr geringe Ausdehnung zuwies. Industriell kann ein solches Chlorverfahren nur werden, wenn die dabei gebildete Nitrose so „denitrirt“ wird, dass sie wieder in Salpetersäure und Schwefelsäure zerlegt wird und zwar ohne irgend grösseren Verlust an ersterer; von der Schwefelsäure wird ja hierbei kaum etwas verloren gehen, aber sie muss immer wieder concentrirt werden, namentlich da sie bei der Denitrirung mehr oder weniger stark verdünnt wird.

Wir verwendeten zu jedem Versuche 20 cc einer Nitrose, die 3,610 g HNO<sub>3</sub> als

$N_2O_3$  enthielten, und denitrirten sie durch Eintropfenlassen von 30 cc Wasser, unter Erhitzung des (mit eingeschliffenem Hahntrichter versehenen) Kolbens von aussen; während der Versuche wurde stets ein Luftstrom durch den ganzen Apparat gesogen. Die Denitrirung war dabei ziemlich ungleich und nie ganz vollständig, da immer Salpetersäure zurückblieb. Im Grossen kommt man übrigens sogar mit einer erheblich geringeren als der von uns angewendeten Menge von Wasser aus, falls diese als Dampf eingeblasen wird. Man kann dabei eine Nitrose so gut wie vollständig in Bezug auf ihren Gehalt an  $SO_5NH$  denitriren, ohne sie auf mehr als 66 Proc.  $H_2SO_4$  zu verdünnen, doch bleibt auch hier die wirkliche Salpetersäure zum Theil zurück. Bei unseren Versuchen kam es aber gar nicht hierauf, sondern nur darauf an, was aus den entweichenden Stickoxyden wird.

Zunächst kamen zwei Versuche, bei denen kein Wasser, sondern nur eine leere Flasche vorgeschlagen wurde, und darauf 3 Flaschen mit concentrirter Schwefelsäure; erst dann kamen 2 Flaschen mit Wasser und eine mit Chamäleon (zur Zurückhaltung von NO). Folgendes waren die Ergebnisse, alle (wie in diesem ganzen Aufsätze) ausgedrückt in Procenten der angewendeten  $HNO_3$ :

|                                  | A        |         | B        |         |
|----------------------------------|----------|---------|----------|---------|
|                                  | $N_2O_3$ | $HNO_3$ | $N_2O_3$ | $HNO_3$ |
| In dem Entwicklungskolben bleibt | 0        | 20,90   | 0        | 5,74    |
| In den leeren Vorlagen           | 0        | 24,68   | 0        | 21,94   |
| In der vorgelegten Schwefelsäure | 25,23    | 25,90   | 52,70    | 16,63   |
| Im Wasser                        | 0        | 0,93    | 0        | 0,64    |
| Im Chamäleon                     | 0        | 0       | 0        | 0       |
| Insgesamt                        | 25,23    | 72,41   | 52,70    | 44,95   |
| - beide Säuren                   | —        | 97,64   | —        | 97,65   |

Durch Luft allein wurde also ein grosser Theil der nitrosen Gase nicht oxydirt, das eine Mal (berechnet auf die wirklich ausgetriebene Menge) 32 Proc., das andere Mal sogar 56 Proc.; auch dies zeigt, dass jedenfalls auf die mehr oder weniger vollkommene Mischung mit Luft viel ankommt. Grösseres Interesse haben aber folgende Versuche, bei denen, wie man dies in der Praxis ja immer thun wird, die Regeneration der Salpetersäure aus den nitrosen Gasen durch Luft und Wasser geschah. Hier werden nach dem Entwicklungsballon vorgelegt: 2 leere Flaschen, in Eis stehend; 6 mit Wasser beschickte Vorlagen und zuletzt 2 Vorlagen mit Chamäleonlösung; bei dem letzten Versuche auch noch ein Glasperlenrohr mit Chamäleon. Die Luft konnte an drei Stellen seitlich eintreten. Wir führen die drei ersten Wasservorlagen einzeln, die

drei letzten, in denen sehr wenig condensirt wurde, zusammen auf.

|                        | A        |         | B        |         | C        |         |
|------------------------|----------|---------|----------|---------|----------|---------|
|                        | $N_2O_3$ | $HNO_3$ | $N_2O_3$ | $HNO_3$ | $N_2O_3$ | $HNO_3$ |
| Geblichen im Kolben    | —        | 1,55    | —        | 26,20   | —        | 6,57    |
| In den leeren Vorlagen | 0,55     | 51,15   | 0        | 13,43   | 0        | 29,09   |
| In der                 |          |         |          |         |          |         |
| 1. Wasservorlage       | 2,77     | 30,38   | 0,02     | 43,91   | 0,69     | 46,96   |
| 2. -                   | 0,41     | 6,69    | 0,69     | 7,99    | 0,20     | 7,20    |
| 3. -                   | 0,41     | 1,44    | 0,28     | 0,67    | 0        | 2,55    |
| 4. bis 6. -            | 0        | 0,69    | 0        | 0,63    | 0        | 1,16    |
| Im Chamäleon           | —        | 2,73    | —        | 4,20    | —        | 3,88    |
| Insgesamt              | —        | 98,15   | —        | 98,29   | —        | 98,30   |

Diese Zahlen lassen sich folgendermassen interpretiren. Der Gesamtverlust an Salpetersäure betrug stets unter 2 Proc. und wird grossentheils auf Experimentir- und Analysenfehler kommen, sowie auf solches NO, welches im Chamäleon nicht vollständig zurückgehalten wurde. In diesem fand sich 3 bis 4 Proc. der Salpetersäure vor, welche dahin als unoxydirte Gase, vermuthlich grösstentheils als NO gelangt war. Beides zusammengenommen betrug der Verlust an nicht regenerirter Säure 4,58—5,91—5,58 Proc. ohne Berücksichtigung der nicht ausgetriebenen Salpetersäure, welche diese Beträge etwas vergrössern würde. Merkwürdigerweise stehen übrigens auch so die Verluste in Form von nicht regenerirten Säuren im Verhältnisse zu der doch mit gleichen Mengen vorgenommenen Vollkommenheit der Denitrirung. Bei A ist am wenigsten Salpetersäure im Kolben zurückgeblieben und am wenigsten bei der Regeneration verloren, bei B haben wir für beides das Maximum, C steht in der Mitte. Vielleicht hängt dies mit der verschiedenen Schnelligkeit des Wasserzusatzes oder der Art der Erhitzung zusammen, was jetzt nicht mehr zu ermitteln ist.

Von den in den Vorlagen condensirten Säuren ist der weitaus grösste Theil zu Salpetersäure regenerirt. Wir müssen, um ein richtiges Bild zu erhalten, die hier erhaltenen Zahlen sofort auf die wirklich ausgetriebene Säure umrechnen und erhalten dann von dieser regenerirt:

|       | als $N_2O_3$<br>Proc. | als $HNO_3$<br>Proc. | zus.<br>Proc. |
|-------|-----------------------|----------------------|---------------|
| bei A | 4,20                  | 91,77                | 95,97         |
| - B   | 1,35                  | 90,29                | 91,64         |
| - C   | 0,95                  | 93,15                | 94,10         |

Auch hier zeigt sich Versuch bei B als der schlechteste und darf wohl, da die Arbeit hier augenscheinlich unvollkommener war, ausgeschaltet werden. Wir dürfen also sagen, dass wir 94 bis 96 Proc. der ausgetriebenen Salpetersäure regenerirt haben und zwar 92 bis 93 Proc. davon zu  $HNO_3$ , den

Rest zu  $N_2O_3$ . Auch im Grossen sollen bei Anwendung von „Plattenthürmen“, begleitet von einigen gewöhnlichen Bombonnes, ebenso gute oder noch bessere Resultate erzielt werden. Zu bemerken ist noch, dass von obigen Mengen über neun Zehntel in der leeren Vorlage und den beiden ersten Wasservorlagen erhalten wurden.

Diese Verluste dürfen als erträgliche bezeichnet werden und würden an sich die Anwendung der Salpetersäure zur Chlorfabrikation keinesfalls verhindern. Ohne Frage kann man bei diesen Verfahren auch aus der Salzsäure viel mehr Chlor als bei jedem anderen bisher bekannten Verfahren darstellen. Wir möchten uns aber in Bezug hierauf dagegen verwahren, als ob wir meinten, dass die von uns mitgetheilten Resultate mit den in der Grosspraxis erhaltenen oder zu erwartenden identisch sein werden. Nicht einmal so weit möchten wir gehen, anzunehmen, dass unsere Untersuchungen mit irgend welcher Bestimmtheit gestatten, eine Auswahl unter den besprochenen Verfahren für die Praxis zu treffen; sie können wohl Material hierzu liefern, das aber mit aller Vorsicht benutzt werden muss, da doch unsere Laboratoriumsversuche unmöglich allen Bedingungen der Technik entsprechen konnten. Noch viel weniger können und sollen unsere Untersuchungen etwas über die constructiven Schwierigkeiten aussagen, welche bei den verschiedenen Verfahren zu überwinden sind. Unsere Arbeit hatte nur den Zweck, zu ermitteln, ob für die Chlordarstellung aus Salpetersäure genügende Grundlagen in chemischer Beziehung vorhanden sind, und diesen Zweck hat sie hoffentlich erreicht. Wie sie im Einzelnen benutzt werden soll, muss den ausübenden Technikern überlassen bleiben.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des eidgen. Polytechnikums.

## Über die Bestimmung von Brom neben Chlor.

Von  
W. Wense.

Die Litteratur enthält eine grosse Zahl von Vorschlägen zur Bestimmung von Chlor und Brom in Substanzen, welche beide Elemente neben einander enthalten. Fast alle angegebenen Methoden erweisen sich aber, theils wegen der Schwierigkeit ihrer Ausführung, theils wegen ihrer Ungenauigkeit, als nicht geeignet, um mit ihrer Hülfe die

chemischen Grossbetriebe der Bromindustrie zu überwachen. Hier treten hauptsächlich zwei Aufgaben dem Chemiker entgegen: einerseits die Bestimmung von wenig Chlor neben grossen Mengen Broms, z. B. im käuflichen Brom, und andererseits die Bestimmung kleiner Mengen Broms neben einem bedeutenden Gehalte an Chlor, z. B. in den Salzlösungen, welche der Bromgewinnung überall als Ausgangsmaterial dienen.

Das erstere Problem hat durch die (Z. 1894, 636) mitgetheilten, sehr brauchbaren Verfahren von Kubierschky und von Precht und Erchenbrecher eine befriedigende Lösung gefunden. Den Forderungen der zweiten Aufgabe soll das im Folgenden mitgetheilte Verfahren dienen.

Dasselbe ist ein indirectes, welches vor dem bisher meistens angewendeten indirecten Verfahren, das auf die Verwendung von Silbersalzen begründet ist, den Vorzug grösserer Einfachheit und Sicherheit bietet.

Es beruht darauf, dass ein Gemenge von Chlor und Brom beim Durchleiten durch eine Lösung von Jodkalium eine äquivalente Menge von Jod frei macht, die durch Titration leicht ermittelt werden kann, und dass ferner in Folge der Ersetzung des Jods durch Brom und Chlor eine Gewichtsverminderung der angewandten Salzmenge eintritt, welche ebenfalls, und zwar durch Verdampfung eines Theils der Lösung, leicht zu bestimmen ist. Aus den beiden so zu ermittelnden Werthen lassen sich die Mengen von Brom sowohl wie von Chlor, welche aus der untersuchten Substanz abgetrieben sind, berechnen.

Die Ausführung dieses Verfahrens gestaltet sich folgendermaassen: Man destillirt die zu untersuchende Salzlösung mit etwas mehr Chlorwasser, als nöthig ist, um alles Brom in Freiheit zu setzen. Die Salzlösung sowohl wie das Chlorwasser dürfen keine wesentlichen Mengen freier Säure enthalten, weil sonst Salzsäure mit in das Destillat übergehen und hier beim Eindampfen der Lösung schaden könnte. Das aus Chlor und Brom bestehende Destillat leitet man in eine durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlte Lösung einer genau bekannten Menge Jodkaliums, welche so gross sein muss, dass alles ausgeschiedene Jod in Lösung bleibt. Zur Destillation benutzt man einen der vielen für die jodometrische Bestimmung des Braunsteins u. dergl. vorgeschlagenen Apparate. Man unterbricht die Destillation, sobald alles Brom übergetrieben ist. Wann dieser Punkt erreicht ist, lernt man nach kurzer Erfahrung beurtheilen. Die Entbromung geht übrigens bei verschie-