

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 233—240

Aufsatzteil

11. Mai 1915

Beitrag zum Deacon-Verfahren.

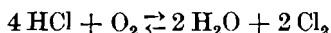
VON BERNHARD NEUMANN

nach Versuchen von Alfred Preuschen.

(Mittellung aus dem Chem.-Techn. und Elektrochem. Institut der Techn. Hochschule in Darmstadt).

(Eingeg. am 2./3. 1915.)

Die Umsetzung zwischen Salzsäure und Sauerstoff führt, wie die Formel



angibt, zu einem Gleichgewichtszustande; es läßt sich also niemals alle Salzsäure in Chlor überführen. Das Verhältnis der in Chlor umgewandelten Salzsäure zur angewandten Gesamtmenge bezeichnet man als „Zersetzungsgrad“. Dieser Zersetzungsgrad erreicht nach den eingehenden Untersuchungen von Lunge und Marmier¹⁾ bei Verwendung von Luft als Oxydationsmittel höchstens 79%, mit Sauerstoff 87%.

Da es sich bei dem Deacon-Verfahren um die Einstellung des Gleichgewichtes in einem strömenden Gasgemische handelt, so muß die Reaktionsgeschwindigkeit schon eine sehr beträchtliche sein, wenn während der kurzen Zeit des Gasdurchganges durch den Reaktionsraum (Zersetzer) der Gleichgewichtszustand erreicht werden soll. Das Gleichgewicht würde sich, wie Vogel v. Falkenstein²⁾ aus seinen Versuchen schließt, schließlich auch

lyikator. Man hat deshalb nach anderen Substanzen sich umgesehen. V. v. Falkenstein⁴⁾ zeigte, daß auch Platinchlorid als Katalysator verwendbar sei. Die Wirkung dieses Salzes ist aber unter 600° sehr schwach, und bei 700° tritt schon starke Sublimation auf. Marmier⁵⁾ versuchte Nickelchlorür; die beste Umsetzung wurde bei 650° erreicht (54% der Theorie), dabei sublimierte aber der größte Teil der Substanz weg. Dietz und Margosches⁶⁾ haben die Chloride von Thor, Cer, Lanthan, Praseodym usw. als Katalysatoren in Vorschlag gebracht; das Gebiet der Wirksamkeit soll nach der Patentschrift zwischen 350—480° liegen; nähere Versuchsergebnisse sind aber nicht bekannt.

Kupferchlorid wirkt als Katalysator unter 400° zu langsam. Lewis⁷⁾ konnte bei 352° nur mit der statischen Methode und nur bei sehr langer Erwärmung Gleichgewicht erreichen. Bei der üblichen Durchgangsgeschwindigkeit wird erst über 430° das Gleichgewicht erreicht; der Katalysator beginnt im Gasstrom sich schon (nach Lunge und Marmier) bei 390° merklich zu verflüchtigen, bei 500° wird er ganz unbrauchbar, weil er schmilzt.

Diesem Übelstande sucht man in der Technik dadurch entgegen zu wirken, daß man die Kontaktkörper mehrere Meter hoch aufschichtet und den Gasstrom abwechselnd (alle 8—10 Stunden) von oben oder von unten durch die Masse treten läßt⁸⁾, so daß sich das verflüchtigende Kupferchlorid immer wieder in den kälteren Schichten kondensiert.

Tafel 1.

| Temperatur | Kupferchlorid | | | Kupferchlorid-Chlorkalium | | | Kupferchlorid-Chlornatrium | | |
|------------|-----------------------|--------------|---------------------------|---------------------------|--------------|---------------------------|----------------------------|--------------|---------------------------|
| | Verlust an Chlor | Schmelzpunkt | Beginn der Verflüchtigung | Verlust an Chlor | Schmelzpunkt | Beginn der Verflüchtigung | Verlust an Chlor | Schmelzpunkt | Beginn der Verflüchtigung |
| Grad | % | Grad | Grad | % | Grad | Grad | % | Grad | Grad |
| 300 | 3,4 | — | } 460—465 | — | } 355 | } 475—480 | 3,9 | — | } 550 |
| 350 | 5,8 | — | | 4,43 | | | 8,1 | — | |
| 400 | 9,1 | — | | 6,39 | | | 8,9 | — | |
| 450 | 9,6 | — | | 8,69 | | | 10,2 | — | |
| 500 | starke Verflüchtigung | | | 9,00 | | | 11,6 | — | |

ohne Katalysator erreichen lassen, aber erst bei 900—1000°. Eine so hohe Temperatur würde aber nicht nur viel Brennstoff erfordern, sondern sie wäre auch deshalb unzumutbar, weil die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{(\text{H}_2\text{O})^2 \cdot (\text{Cl}_2)^2}{\text{O}_2 \cdot (\text{HCl})^4}$$

mit steigender Temperatur immer kleiner wird. Es beträgt

$$\begin{aligned} \text{bei } 352^\circ \log K &= 2,69 \\ „ \quad 430^\circ \log K &= 1,61 \\ „ \quad 650^\circ \log K &= -0,375. \end{aligned}$$

Ebenso nimmt der theoretisch mögliche Zersetzungsgrad, der in einem einfachen Verhältnisse zur Gleichgewichtskonstante steht³⁾, für gleiche Gaszusammensetzung mit steigender Temperatur ab; z. B. beträgt derselbe theoretisch für ein Gasgemisch aus 76% Salzsäure und 24% Sauerstoff

$$\begin{aligned} \text{bei } 352^\circ & \dots \dots \dots 86,5\% \\ „ \quad 430^\circ & \dots \dots \dots 79,0\% \\ „ \quad 650^\circ & \dots \dots \dots 55,0\% \end{aligned}$$

Man verwendet deshalb in der Technik schon seit Einführung des Verfahrens Katalysatoren, und zwar Kupfer-salze, jetzt allgemein das Chlorid, wodurch man die Umsetzung bei 400—450° durchführen kann. Kupferchlorid ist aber seiner Flüchtigkeit wegen kein sehr idealer Kata-

lyikator. Eine weniger flüchtige Kontaksubstanz würde also praktisch ein Vorteil sein, selbst wenn das Gleichgewicht nicht bei noch niedrigerer Temperatur erreicht würde. Auf Veranlassung von Geh. Rat Dieffenbach⁹⁾ wurden einige Versuche angestellt, eine solche Substanz zu finden, und mit dieser wurden dann Zersetzungsversuche ausgeführt, um die Wirksamkeit zu prüfen. Diese Versuche liegen zwar schon einige Zeit zurück; da Mitteilungen über das Deacon-Verfahren in der Literatur aber ziemlich spärlich sind, so ist eine kurze Wiedergabe der Versuchsergebnisse und eine Betrachtung über die Grenzen des Deacon-Verfahrens vielleicht nicht überflüssig.

Kupferchloriddoppelsalze als Kontaksubstanz.

Mit Barium-, Calcium- und Magnesiumchlorid kristallisiert Kupferchlorid nicht zusammen, es kommen also nur die Doppelchloride mit Kalium- und Natriumchlorid in Frage. Diese wurden hergestellt und ihr Verhalten bei höherer Temperatur mit dem des Kupferchlorids verglichen. Der Chlorgehalt beträgt beim Kupferchlorid 52,0%, beim Natriumdoppelsalz 54,9%, beim Kaliumdoppelsalz 51,7%. Die in vorstehender Tafel 1 angegebenen Befunde wurden in ruhender Atmosphäre in einem Heraeus-Tiegelofen erhalten.

⁴⁾ Z. f. phys. Chem. 59, 313 [1907].

⁵⁾ Dissertation S. 57.

⁶⁾ D. R. P. 150 226.

⁷⁾ J. Am. Chem. Soc. 28, 1380 [1906].

⁸⁾ Vgl. Neumann, Chem. Technologie, 249 [1912].

⁹⁾ Vgl. D. R. P. 197 955; Angew. Chem. 21, 1562 [1908]

¹⁾ Angew. Chem. 10, 137 [1897]. Marmier, Diss. Zürich 1897.

²⁾ Z. f. phys. Chem. 59, 313 [1907].

³⁾ Haber, Thermodyn. Gasreakt., S. 164.

Die Chlorverluste beziehen sich auf eine dreistündige Erhitzung; die Chlorabgabe geht bei allen drei Substanzen in ganz ähnlicher Weise vor sich. Da in stehenden Gefäßen die Verflüchtigung durch die überlagernden Dämpfe verzögert wird, so wurden auch ein paar Vergleichsversuche im Rohr im Kohlensäurestrom gemacht. Dabei trat bei Kupferchlorid schon bei 430°, bei Kupferchlorid-Natriumchlorid bei 510° die Verflüchtigung ein. Auf jeden Fall beginnt die Verflüchtigung bei dem Natriumdoppelsalze erst etwa 80–90° höher als bei dem reinen Kupferchlorid. Das Kaliumdoppelsalz scheidet für die weiteren Versuche deshalb aus, weil dasselbe schon bei 355° schmilzt.

Mit dem Natriumdoppelsalze sind die nachstehend beschriebenen Versuche der Chlorerzeugung angestellt worden.

Versuchsanordnung.

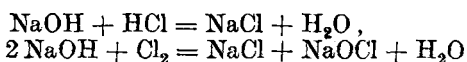
Der „Gasometer“ zur Herstellung der Mischung von Salzsäuregas und Luft bestand aus einem langen, zylindrischen, unten und oben zu engen Rohren verjüngten Glasgefäße, welches etwa 2½ l faßte und eine Teilung von 10 zu 10 ccm trug. An das obere Ende war ein T-Stück mit 2 Hähnen angeschmolzen, das untere Ende stand durch einen Schlauch mit einer Niveaueugel in Verbindung. Der eine Arm des T-Stückes führte zu dem „Zersetzer“, durch den anderen geschah die Füllung des Gasometers mit Salzsäuregas (aus Kochsalz und konz. Schwefelsäure) und mit Luft, durch ihn erfolgte auch die Entnahme der Gasproben zur Untersuchung. Als Sperrflüssigkeit wurde am besten Paraffinöl verwendet, obwohl auch dieses bei längerer Berührung etwas Salzsäuregas löste. Als „Zersetzer“ diente ein Platin-Widerstandsofen, in welchem ein 45 cm langes Verbrennungrohr aus schwer schmelzbarem Glase von 20 mm lichter Weite lag, welches mehrere Schiffchen mit Kontakmasse (getränkte Bimssteinstücke) und ein Stickstoffthermometer aufnahm. Zwischen Gasometer und Zersetzer war ein Schwefelsäureröhrchen als Blasenähler eingeschaltet. Die aus dem Zersetzer austretenden Gase wurden in einer mit Eis gekühlten Absorptionsflasche und zwei Zehnkugelhöhrchen, die sämtlich mit einer etwa 4%igen Natronlauge beschickt waren, zur Absorption gebracht. Außerdem war noch ein Kippscher Kohlensäureentwickler mit zwei vorgelegten Waschflaschen (mit Kupfersulfat und mit konz. Schwefelsäure) vorhanden, welcher dazu diente, die Apparatur vor dem Versuche zu füllen und nach dem Versuche das Gasgemisch aus dem Reaktionsraume in die Absorptionsgefäße zu treiben.

Ausführung der Versuche.

Die Zusammensetzung des Gasgemisches im Gasometer wurde vor Beginn des Versuches in einer sorgfältig getrockneten Winklerschen Bürette bestimmt.

Man heizte den Ofen an und leitete während dieser Zeit Kohlensäure zur Verdrängung der Luft durch den Apparat. War die gewünschte Temperatur erreicht, so schaltete man die Absorptionsgefäße ein, verband diese mit einer Saugpumpe und ließ das Gasgemisch aus dem Gasometer langsam durch den Zersetzer treten. Bei den Gasgemischen mit 20% Salzsäure und mehr ging etwa 1 l in der Stunde, bei ärmeren Gemischen etwa 1,5 l über die Kontaksubstanz. Soviel Gas muß man verwenden, um die Analyse der abziehenden Gase noch mit genügender Genauigkeit durchführen zu können. Man schloß dann den Gasometer ab und verdrängte die Gase im Rohr durch Kohlensäure (¾ Stunden). Da bei der Reaktion Wasser entsteht, welches sich an den kälteren Stellen des Rohres kondensiert, so muß man dieses Kondenswasser durch Erhitzen mit einer Flamme sorgfältig in die Absorptionsgefäße hinüber-treiben.

In den Gasen finden sich nach der Reaktion: Salzsäure, Chlor, Wasserdampf, Sauerstoff und Stickstoff, wovon die vorgelegte Natronlauge das Chlor und die Salzsäure aufnimmt.



Die Natronlauge enthält also Natriumchlorid sowohl von der Einwirkung des Chlors wie von der Salzsäure, Hypochlorit nur vom Chlor. Man titriert das aktive Chlor in

50 ccm (= 1/10 der Gesamtflüssigkeit) mit 1/10-n. arseniger Säure. (Chlorat bildet sich bei der Eiskühlung nur in verschwindender Menge.) Zur Bestimmung des Gesamtchlors zerstört man in 50 ccm der verdünnten Lauge mit Ferro-sulfat das Hypochlorit, löst den Eisenniederschlag in verd. Salpetersäure, versetzt mit überschüssigem 1/10-n. Silbernitrat und titriert mit Rhodanamon zurück.

Versuchsergebnisse.

Zuerst wurde, um genügend Kontaksubstanz im Rohr zu haben, das Rohr ziemlich mit den Bimssteinstücken, die mit dem Salze getränkt waren, gefüllt. Der Erfolg war ein sehr eigenartiger: es wurde in den Endgasen 5–6 mal soviel Salzsäure (umgerechnet) wiedergefunden, als hindurchgeschickt worden war. Die Kontaksubstanz hatte Chlor abgegeben. Für die Folge wurde deshalb so verfahren, daß man erbsengroße Bimssteinstücke mit der Salzlösung tränkte, und daß man diese nach dem Trocknen auf 500° im Kohlensäurestrom erhitzte (wobei etwa 12% Chlor weggingen). Auf diese Weise wurde erreicht, daß die Substanz vor und nach dem Versuche annähernd denselben Zustand aufwies. (Über das Verhalten von Kupferchlorid beim Erhitzen liegen schon Untersuchungen von Hensgen¹⁰⁾ und von Levi und Voghera¹¹⁾ vor.) Zur Kontrolle wurde zum Schlusse jedesmal die Gesamtsalzsäuremenge in den Endgasen berechnet und mit der aufgegebenen Menge verglichen. Es treten (wie auch bei Lunge und Marmier) kleine Abweichungen bis zu einigen Prozenten auf, die auf Spuren Feuchtigkeit im Apparat oder auf Absorption der Sperrflüssigkeit zurückzuführen sein dürften.

Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt; bei der ersten Reihe wurde die Gaszusammensetzung annähernd gleich gehalten und die Temperatur im Zersetzer verändert; die zweite Reihe wurde in der Weise durchgeführt, daß bei der günstigsten Temperatur die Gaszusammensetzung geändert wurde.

Bei 300° war zwar schon eine geringe Zersetzung der Salzsäure bemerkbar, sie war aber ganz unbedeutend; erst bei 400° wurde sie lebhafter. Die Versuche erstrecken sich auf die Temperaturen von 410–510°. Die Gase wurden nicht besonders getrocknet. Ein größerer Feuchtigkeitsgehalt in den Gasen wirkt allerdings ungünstig auf die Umsetzung, wie schon Lunge und Marmier gezeigt haben.

Tafel 2 zeigt die Ergebnisse der Temperaturreihe.

Das Gasgemisch enthielt durchschnittlich 20–24% Salzsäure. Die Parallelversuche lassen schon erkennen, daß der Zersetzungsgrad eine kleine Erhöhung erfährt, wenn der Salzsäuregehalt niedriger ist. Betrachtet man die Zahlen der letzten Spalte, den Zersetzungsgrad in seiner Abhängigkeit von der Temperatur, so steigt derselbe von rund 43% bei 410° bis auf 69 bzw. 77% bei 470° und fällt dann wieder etwas herunter. Die günstigste Temperatur für die Doppelsalzkontaksubstanz liegt also bei 470°. Bei 510° machte sich die Verflüchtigung des Salzes schon deutlich bemerkbar. Die Temperatur von 470° wurde deshalb als Versuchstemperatur für die weitere Versuchsreihe gewählt.

Vergleicht man die erhaltenen Zersetzungsgrade mit den Ergebnissen, die Marmier mit Kupferchlorid erhalten hat, so zeigt sich, daß mit dem Doppelsalze bis zu 450° unter sonst gleichen Bedingungen annähernd dieselben Umsetzungswerte erhalten wurden. Das Temperaturoptimum liegt allerdings für das Doppelsalz bei gleicher Gaszusammensetzung etwas höher. Dieser ein wenig kleinere Zersetzungsgrad und das etwas höher liegende Temperaturoptimum ist nun wohl kein Zufall, sondern ist in der Natur des Katalysators begründet; komplexe Salze wirken nämlich, wie erwiesen, als Katalysatoren immer etwas ungünstiger als einfache Salze.

Aus dem Verlaufe der Zersetzungsgrade bei verschiedenen Temperaturen mußte man, und zwar sowohl aus unsern Versuchen, wie aus denen von Lunge und Marmier, eigentlich schließen, daß der Zersetzungsgrad mit steigender Temperatur zunimmt, dann einen Höchstwert erreicht und schließlich wieder etwas abnimmt. Dieser

¹⁰⁾ Dingl. Journ. 227, 369.

¹¹⁾ Gazz. chim. ital. 1906, 513.

Tafel 2.

| Versuchs-Nr. | Barometer-stand | Tempe-ratur | Menge des angewand-ten Gases auf 760 mm und 0° re-duziert | Zusammensetzung des Gases | | Menge der darin ent-haltenen Salzsäure | Versuchs- | | | In der Absorptionsflüssigkeit gefunden | | | Von der an-gewandten Salzsäure wieder ge-funden | Grad der Zersetzung |
|--------------|-----------------|-------------|---|---------------------------|------|--|-----------|-------|------|--|-------------|---------|---|---------------------|
| | | | | Vol.-Proz. | | | Temp. ° C | Dauer | | Chlor HCl g | Salzsäure g | Summe g | | |
| | | | | HCl | Luft | | | Std. | Min. | | | | | |
| | mm | ° C | l | | | g | | | | | | | % | % |
| 1 | 751,0 | 24 | 1,200 | 21,3 | 78,7 | 0,4166 | 410 | 1 | 15 | 0,1879 | 0,2218 | 0,4097 | 98,3 | 45,87 |
| 2 | 750,5 | 19 | 1,463 | 25,3 | 74,7 | 0,6033 | 410 | 1 | 25 | 0,1799 | 0,2499 | 0,4298 | 71,2 | 41,8 |
| 3 | 753,0 | 20 | 1,412 | 20,5 | 79,5 | 0,4718 | 430 | 1 | 20 | 0,2313 | 0,2241 | 0,4554 | 96,5 | 50,82 |
| 4 | 753,5 | 20 | 1,358 | 22,9 | 77,1 | 0,5069 | 430 | 1 | 30 | 0,2609 | 0,2783 | 0,5392 | 106,3 | 48,4 |
| 5 | 754,0 | 20 | 1,405 | 20,5 | 79,5 | 0,4695 | 450 | 1 | 15 | 0,2825 | 0,2275 | 0,5100 | 108,6 | 55,4 |
| 6 | 754,0 | 19 | 1,373 | 23,5 | 76,5 | 0,5259 | 450 | 1 | 25 | 0,2993 | 0,2254 | 0,5247 | 99,8 | 57,0 |
| 7 | 747,0 | 18 | 1,392 | 25,9 | 74,1 | 0,5877 | 470 | 1 | 05 | 0,3614 | 0,1934 | 0,5548 | 94,4 | 65,1 |
| 8 | 744,0 | 18 | 1,428 | 17,1 | 82,9 | 0,3980 | 470 | 1 | 30 | 0,3154 | 0,1409 | 0,4563 | 114,6 | 69,1 ¹²⁾ |
| 9 | 737,0 | 17 | 1,388 | 21,5 | 78,5 | 0,4864 | 490 | 1 | 20 | 0,3340 | 0,1806 | 0,5146 | 105,7 | 65,0 |
| 10 | 733,5 | 17 | 1,304 | 24,5 | 75,5 | 0,5207 | 490 | 1 | 10 | 0,3416 | 0,1767 | 0,5183 | 99,5 | 65,9 |
| 11 | 736,5 | 16 | 1,419 | 24,0 | 76,0 | 0,5551 | 510 | 1 | 40 | 0,3756 | 0,1974 | 0,5730 | 103,2 | 65,5 |

Tafel 3.

| Versuchs-Nr. | Barometer-stand mm | Tempe- ratur ° C | Menge des angewand- ten Gases auf 760 mm und 0° re- duziert l | Zusammensetzung des Gases | | Menge der darin ent- haltenen Salzsäure g | Versuchs- | | In der Absorptionsflüssigkeit gefunden | | | Von der an- gewandten Salzsäure wieder ge- funden % | Grad der Zersetzung % | |
|--------------|---------------------------|----------------------------|---|------------------------------|------|---|------------------|-------|---|----------------|----------------|--|---------------------------------|------------|
| | | | | Vol.-Proz. | | | Temp. ° C | Dauer | | Chlor HCl g | Salzsäure g | | | Summe g |
| | | | | HCl | Luft | | | Std. | Min. | | | | | |
| 12 | 736,5 | 20 | 1,395 | 9,5 | 90,5 | 0,2160 | 470 | 1 | 25 | 0,2358 | 0,0453 | 0,2811 | 130,0 | 84,0 |
| 13 | 748,0 | 17 | 1,427 | 11,1 | 88,9 | 0,2582 | | 1 | 35 | 0,3267 | 0,0675 | 0,3942 | 152,6 | 82,9 |
| 14 | 744,0 | 19 | 1,410 | 15,1 | 84,9 | 0,3470 | | 1 | 30 | 0,2340 | 0,0945 | 0,3285 | 94,6 | 71,2 |
| 15 | 760,0 | 17 | 1,322 | 15,3 | 84,7 | 0,3297 | | 1 | 15 | 0,2811 | 0,1168 | 0,3979 | 117,6 | 70,6 |
| 8 | 744,0 | 18 | 1,428 | 17,1 | 82,9 | 0,3980 | | 1 | 30 | 0,3154 | 0,1409 | 0,4563 | 114,6 | 69,1 |
| 7 | 747,0 | 18 | 1,392 | 25,9 | 74,1 | 0,5877 | | 1 | 05 | 0,3614 | 0,1934 | 0,5548 | 94,4 | 65,1 |
| 16 | 759,5 | 13 | 1,083 | 33,5 | 66,5 | 0,5914 | | 1 | 00 | 0,2628 | 0,2482 | 0,5110 | 86,4 | 51,4 |
| 17 | 760,0 | 17 | 1,099 | 40,1 | 59,9 | 0,7183 | | 0 | 55 | 0,2358 | 0,4066 | 0,6424 | 89,4 | 36,7 |
| 18 | 755,5 | 15 | 1,036 | 47,5 | 52,5 | 0,6693 | | 1 | 00 | 0,1548 | 0,4840 | 0,6388 | 95,4 | 24,2 |

Schluß wäre aber ein Trugschluß. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante für die entsprechenden Temperaturen belehrt uns nämlich, daß die Konstante und damit auch der Zersetzungsgrad bei tiefen Temperaturen am größten ist und mit steigender Temperatur sinkt. Die Zahlen von 410–450° zeigen nun das umgekehrte Verhältnis und beweisen damit, daß bei diesen Temperaturen die Umsetzung noch unvollständig ist, daß in der kurzen Zeit des Gasdurchgangs das Gleichgewicht noch nicht erreicht wurde. Das wird zahlenmäßig im nächsten Abschnitt bewiesen werden. Erst vom Temperaturoptimum an folgt die Kurve annähernd der theoretischen.

Tafel 3 enthält die Ergebnisse der Versuche mit wechselnder Gaszusammensetzung, d. h. mit steigendem Salzsäuregehalte bei 470°

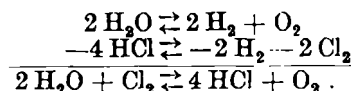
Der Salzsäuregehalt in dem Gasgemische stieg von 9,5 bis 47,5%; der Zersetzungsgrad bei gleichbleibender Temperatur ist, wie theoretisch zu erwarten, bei größtem Luftüberschuß, d. h. bei kleinen Salzsäurekonzentrationen am günstigsten. Bei dem ersten Versuche (Nr. 12) mit 9,5% Salzsäure wurden 84% Umsetzung erzielt, während *Marmer* mit einem noch ärmeren Gasgemisch mit nur 6,6% Salzsäure bei Verwendung von Kupferchlorid und der Höchsttemperatur von 430° nur 79% Umsetzung erreichte. Der letzte Versuch (Nr. 18), bei welchem im Gasgemisch knapp die theoretisch erforderliche Sauerstoffmenge vorhanden ist, ergibt, wie die Tafel zeigt, sehr schlechte Ergebnisse. Bei den salzsäurereichen Gasen, d. h. bei ungenügendem Sauerstoffgehalte war die Katalysatormenge zweifellos ungenügend.

Zeichnet man die Ergebnisse der letzten Spalte graphisch auf, so fallen die Zahlen der Versuche Nr. 14, 15 und 8 nicht auf die Kurve; der Zersetzungsgrad müßte 79, 79 bzw. 77% sein. Die Versuche sind wiederholt worden, die Unstimmigkeit konnte aber nicht ganz beseitigt werden.

In der Praxis kann man nun leider mit so schwachen Gasgemischen, welche den besten Zersetzungsgrad liefern, nicht arbeiten, da zu verdünnte Chlorgase erhalten werden, welche für die Weiterverarbeitung ungeeignet sind; man muß Gase mit wenigstens 20–25% Salzsäure zur Anwendung bringen.

Gefundene und berechnete Gleichgewichtswerte.

Das Deacon-Verfahren läßt sich theoretisch als eine Kombination des Wasserdampf- und Salzsäuregleichgewichts auffassen.



Als Unterlagen für die Berechnung dienen Zahlen über die Dissoziation des Wasserdampfes und der Salzsäure und auch der elektromotorischen Kraft der Chlor-Knallgaskette. *Vogel v. Falkenstein*¹³⁾ hat die Formel für die Gleichgewichtskonstante des Salzsäure-Chlorverfahrens berechnet und wie folgt angegeben:

$$\log K = \frac{5790}{T} - 1,75 \log T - 0,00013 T - 1,4$$

Später hat derselbe Forscher unter Zuhilfenahme noch anderer Unterlagen eine andere Formel bekannt gegeben¹⁴⁾, deren Werte auch mit den bei ruhendem Gleichgewicht gefundenen Zahlen noch besser in Übereinstimmung sind.

$$\log K = \frac{5750}{T} - 2,136 \log T - 0,000857 T + 0,683 \cdot 10^{-7} T^2 + 0,296$$

In den nachstehenden Tafeln 4 und 5 sind die aus den Versuchen der Tafeln 2 und 3 und die aus der Formel erhaltenen Werte des $\log k$ einander gegenüber gestellt.

Tafel 4 zeigt in der letzten Spalte die schon vorher erwähnte Tatsache, daß theoretisch der $\log k$ mit steigender Temperatur kleiner wird. Erst bei 470° wird bei der praktischen Durchführung der Versuche das Gleichgewicht erreicht; bei niederen Temperaturen ist offenbar der Katalysator noch nicht auf der Höhe der Wirksamkeit, und die Reaktionsgeschwindigkeit ist noch zu klein. Etwas günstigere Verhältnisse wären vielleicht auch noch erzielt worden, wenn man bei den Versuchen die Gase, anstatt über die Schiffchen, durch eine längere Schicht aus Kontakt-

¹²⁾ Ber. 77%.

¹³⁾ Z. f. phys. Chem. 59, 313 [1907].

¹⁴⁾ Z. f. phys. Chem. 65, 371 [1909].

masse geleitet hätte. Von 470° an aufwärts sind die Reaktionsgeschwindigkeiten so groß geworden, daß die Umsetzung die theoretisch mögliche erreicht.

Tafel 4.

| Versuch Nr. | Temp. | log K beobachtet | log K berechnet |
|----------------|-------|---------------------|--------------------|
| 1 | 410° | 0,29 — 1 | 1,86 |
| 2 | 410° | 0,15 — 1 | 1,86 |
| 3 | 430° | 0,68 — 1 | 1,61 |
| 4 | 430° | 0,56 — 1 | 1,61 |
| 5 | 450° | 0,08 | 1,38 |
| 6 | 450° | 0,17 | 1,38 |
| 7 | 470° | 0,80 | 1,17 |
| 8 | 470° | 1,06 | 1,17 |
| 9 | 490° | 0,76 | 0,97 |
| 10 | 490° | 0,86 | 0,97 |
| 11 | 510° | 0,83 | 0,78 |

Tafel 5.

| | | | |
|--------------|------|------|------|
| 12 | 470° | 1,21 | 1,17 |
| 13 | | 1,22 | |
| 14 | | 1,18 | |
| 15 | | 1,06 | |
| 8 | | 0,80 | |
| 7 | | 0,81 | |
| 16 | | 0,80 | |
| 17 | | 0,77 | |
| 18 | | — | |

Aus Tafel 5 ist zu ersehen, daß bei 470° der gefundene $\log k$ für Gasgemische mit 9,5–47,5% Salzsäure dem theoretischen Werte ziemlich nahe kommt. Der Mittelwert aus allen Versuchen beträgt $\log k = 1,01$ gegen theoretisch $\log k = 1,17$; bei den Gasgemischen bis zu 25% Salzsäure sogar $\log k = 1,14$ gegen theoretisch $\log k = 1,17$, also fast vollständige Übereinstimmung. Bei Gasgemischen mit höheren Salzsäuregehalten (und abnehmendem Sauerstoffüberschusse) wird die Annäherung allerdings immer weniger gut. Lunge und Marmier konnten mit ihrer Kontaktsubstanz bei 430° nur bei niederen Konzentrationen Gleichgewicht erreichen, bei Gemischen mit 40% Salzsäure aber nicht mehr. Auch bei unseren Versuchen ist bei Salzsäuregehalten von mehr als 40% die Annäherung an das Gleichgewicht ungenügend. Der Grund hierfür ist offenbar der, daß für so sauerstoffarme Gasgemische die Menge bei den Laboratoriumsversuchen verwendeten Kontaktsubstanz nicht ausreichte. Dafür sprechen die Verhältnisse in der Technik.

Schlußfolgerung.

Die praktische Ausführung des Deacon-Verfahrens ist ein Kompromiß zwischen den theoretischen und praktischen Anforderungen. Theoretisch müßte man bei möglichst niedrigen Temperaturen arbeiten, dabei ist aber für praktische Zwecke die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein. Den besten Zersetzungsgrad geben die salzsäureärmsten Gasgemische, diese sind aber praktisch nicht brauchbar. Für die Zwecke der Technik muß man höhere Temperaturen wählen, und zwar solche, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit genügend groß ist, bei denen aber auch noch der Zersetzungsgrad salzsäurereicherer Gasgemische ein annehmbarer ist. Dieses Temperaturoptimum liegt für Kupferchlorid bei 430°, für das Kupferchlorid-Chlornatrium-Doppelsalz etwa 40° höher, wobei im letzteren Falle noch der Vorteil hinzukommt, daß eine Verflüchtigung der Kontaktsubstanz auch bei etwas erhöhter Temperatur nicht eintritt. Die Leistungsfähigkeit der Apparate würde sich hierdurch steigern.

Es entsteht nun ganz von selbst die Frage, ob das Deacon-Verfahren nicht auf andere Weise noch zu verbessern sei. Ein solches Mittel ist zunächst die vorherige scharfe Trocknung des Gasgemisches, welche die Technik bereits verwendet, und die nach den Versuchen von Marmier eine Verbesserung von etwa 3% bewirkt. Weiter käme vielleicht in Frage die Verwendung von Sauerstoff statt Luft als Oxydationsmittel. Die Verdünnung durch

Stickstoff wirkt zweifellos ungünstig auf die Ausbeute, und die Erwärmung des nutzlosen Stickstoffs erfordert Brennstoff. Der Unterschied im Zersetzungsgrad bei derselben Temperatur ist aber nicht groß (etwa 8%), so daß die Mehrausbeute an Chlor die Sauerstoffkosten nicht tragen wird.

Ein anderer Punkt ist die Entfernung des Wassers aus den Endgasen und nochmalige Behandlung der getrockneten Gase. Dieser Gedanke taucht zuerst in einem englischen Patente (13 461) 1895 auf. Vogel v. Falkenstein¹⁵⁾ hat dann experimentell und rechnerisch den Beweis für die Steigerung des Zersetzungsgrades erbracht. Bei Verwendung von 2 Zersetzern stieg die Ausbeute um 12 bis 15%, bei 3 Zersetzern um etwa 17%. Dieser gesteigerten Ausbeute stehen aber als Nachteil die Kosten für die Trocknung und Wiedererhitzung der Gase gegenüber, die jedenfalls nicht im rechten Verhältnis zum Gewinn stehen werden.

Die Hoffnung auf einschneidende Verbesserungen des Deacon-Verfahrens ist also nicht gerade groß, wenn sich nicht noch eine billige Kontaktsubstanz findet, die bei wesentlich niederen Temperaturen die Umsetzung beschleunigt.

Zusammenfassung.

Es wurde gefunden, daß das Doppelsalz Kupferchlorid-Natriumchlorid zwischen 300–500° in der gleichen Weise wie Kupferchlorid Chlor abgibt. Das Doppelsalz beginnt aber erst bei 550° in ruhender Atmosphäre, bei 510° im Gasstrom sich zu verflüchtigen, Kupferchlorid schon bei 460 bzw. 430° (nach Marmier von 390° ab). Das Doppelsalz müßte also als Katalysator beim Deacon-Verfahren vor Kupferchlorid Vorteile bieten.

Die Chlorgewinnungsversuche mit dem Doppelsalze ergeben das Temperaturoptimum bei 470°. Der Zersetzungsgrad von Gasgemischen mit verschiedenen Salzsäuregehalten ist, wie theoretisch zu erwarten, bei armen Gasen ein sehr guter (bei 9,5% Salzsäure 84%), bei salzsäurereichen Gemischen ein entsprechend schlechterer.

Bei 470° ist die Reaktionsgeschwindigkeit so groß, daß bei Verwendung größerer Mengen Kontaktsubstanz auch bei salzsäurereicherer Gemischen der Gleichgewichtszustand in der kurzen Zeit des Gasdurchgangs erreicht wird.

Die Vorteile des Doppelsalzes als Katalysator und die sonstigen Möglichkeiten einer Verbesserung des Deacon-Verfahrens werden besprochen. [A. 27.]

Wöppchenbrot, das westfälische Blutbrot.

VON OTTO RAMMSTEDT.

(Eingeg. 8./4. 1915.)

Kürzlich machten R. Kober¹⁾, Wa. Ostwald²⁾, H. Kühl³⁾, J. Block⁴⁾ darauf aufmerksam, das Blut unserer Schlachttiere zur Herstellung menschlicher Nahrungsmittel zu verwenden, statt es der jetzt ungleich weniger wichtigen Düngemittelfabrikation zuzuführen. Diese Abhandlungen veranlaßten mich zur Untersuchung des in meiner westfälischen Heimat und dem angrenzenden Hannover sehr beliebten „Wöppchenbrotes“, das ich als Junge reichlich und mit ganz besonders großem Genuß verzehrt habe. Die Herstellung des Wöppchenbrotes ist kurz folgende: Beim Schlachten des Schweines wird das Blut in einer Schale aufgefangen und, damit es nicht klumpig wird, tüchtig mit einer Rute geschlagen; das Fibrin scheidet sich so nicht in Klumpen, sondern in gelblich weißen Fasern aus, die von dem flüssigen Blute beim Hindurchgießen durch eine Seihe (Sieb, Durchschlag) zum Teil getrennt werden. Zu etwa 2 l Blut gibt man 3 l von der Fleischbrühe, in der das Fleisch und Speck, die zu Leber-

¹⁵⁾ Z. f. phys. Chem. **65**, 371 [1909].

¹⁾ R. Kober, Über die Benutzung von Blut als Zusatz zu Nahrungsmitteln. Rostock 1915. M. —, 70. Der Ertrag ist für das Rote Kreuz bestimmt.

Derselbe: Chem.-Ztg. **39**, 69 [1915], konf. Referat in Angew. Chem. **28**, II, 173 [1915].

²⁾ Chem.-Ztg. **39**, 154 [1915].

³⁾ Z. öf. Chem. **21**, 100 [1915].

⁴⁾ J. Block, Blut als Nahrungsmittel. Godesberg-Bonn 1915.