

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1893. Heft 4.

## Über die Darstellung von Chlor mittels Braunstein und Salpetersäure.

Von

G. Lunge und C. Pret.

Der eine von uns hat schon früher (d. Z. 1889, 699) bei Gelegenheit der letzten Pariser Weltausstellung erwähnt, dass das von Schlösing im Jahre 1862 vorgeschlagene Verfahren zur Darstellung von Chlor eine Wiederauferstehung, und zwar auf verschiedenen Seiten, erfahren habe. Es ist dies eines der Verfahren, die die Tendenz haben, das gesamme Chlor der Salzsäure in freiem Zustande zu gewinnen, im Gegensatze zu dem alten Braunstein- und auch dem Weldon-Verfahren, bei denen der weitaus grösste Theil des Chlors in Form von neutralen Chloriden und verdünnter Salzsäure verloren geht.

Es ist hier nicht am Platze, eine Kritik der sehr zahlreichen in den letzten Jahren aufgetauchten, mehr oder weniger neuen und originellen Chlorverfahren zu geben, oder die Frage zu discutiren, welche Aussicht auf praktische Durchführung dieselben besitzen. Dies soll nicht einmal bei dem uns hier beschäftigenden Verfahren geschehen, obwohl gerade auch dieses der Gegenstand von Versuchen im grossem Maassstabe und von verschiedenen neueren Patenten gewesen ist (Just, Alsberge, Wischin). Wir wollen vielmehr hier nur eine wissenschaftliche Durcharbeitung des Schlösing'schen Vorschlags, als Material für die chemische Technologie und Directive für praktische Erfinder, geben<sup>1)</sup>.

Schlösing's Verfahren gehört zu denen, welche den Umstand ausnutzen, dass die Salpetersäure leicht einen Theil ihres Sauerstoffs zu Oxydationen abgibt, und dass die entstehenden Stickstoffoxyde, wenn die Reduction nicht zu weit gegangen ist, durch einfache Berührung mit Luftsauerstoff und Wasser, also factisch kostenlos, wieder in Salpetersäure zurückverwandelt werden können. Dieses Spiel von Reactionen, analog, wenn auch keineswegs identisch mit demjenigen, welches die Grundlage der Schwefel-

säurefabrikation bildet (bei dem die Reduction und Wieder-Oxydation sich nur unter den niedrigeren Oxyden des Stickstoffs vollzieht), wird von verschiedenen Erfindern (Donald, Davis, Taylor u. A.) zur direc-  
ten Oxydation des Wasserstoffs der Salzsäure benutzt — Verfahren, auf die heut nicht weiter eingegangen werden soll. Schlösing führte aber einen weiteren, sonst in ganz anderer Weise benutzten Zwischenkörper, nämlich das Mangandioxyd ein. Statt dieses mit so viel Salzsäure zu behandeln, dass beide Sauerstoffatome an Wasserstoffatome des Chlors treten, also 4 Mol. HCl auf 1 MnO<sub>2</sub>, wobei der Theorie nach die Hälfte des Chlors an das Mangan geht und die andere Hälfte frei wird (in Wirklichkeit bleibt die Reaction der Salzsäure auf das Mangandioxyd viel früher stehen, und bleibt deshalb etwa ein Drittel der Säure ganz unverändert, so dass nur ein Drittel des Gesammtchlors frei wird), wendet Schlösing auf 1 Mol. MnO<sub>2</sub> nur 2 Mol. HCl, daneben aber mindestens 2 Mol. HNO<sub>3</sub> an. Dies hat zur Folge, dass (theoretisch) sämmtliches Chlor in Freiheit gesetzt wird, während sämmtliches Mangan in Mangannitrat übergeht. Wird letzteres erhitzt, so spaltet es sich in MnO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; das erstere dient natürlich zu einer Wiederholung des Chlorprocesses und das letztere wird durch Luft und Wasser in Salpetersäure zurückgebildet, die gleichfalls von Neuem in den Process eintritt. Soweit es sich um die Regeneration des Mangandioxyds handelt, erfolgt diese, wie beim Weldonverfahren, in letzter Linie durch Luftsauerstoff, allerdings mit Hilfe eines ziemlich kostspieligen Zwischenkörpers, der Salpetersäure, deren absolut vollkommene Wiedergewinnung ja von vornherein nicht zu erwarten ist. Denkbar, wenn auch kaum wahrscheinlich, wäre es ja, dass der Salpetersäureverlust so gering wäre, dass das Verfahren nicht theurer zu stehen käme, als die Kosten des Kalks und der Gebälkselbst bei dem Weldonverfahren, wenn wir Arbeitslohn u. s. w. als gleich setzen und von dem Brennstoff für Erhitzung des Mangannitrats absehen. Aber auch in dem von vornherein wahrscheinlicheren Falle, dass der Werth der verloren gehenden Salpetersäure und die

<sup>1)</sup> Weitere Einzelheiten finden sich in der Inauguraldissertation von C. Pret, Zürich 1892.

Kosten für Brennmaterial mehr betragen als die Regenerirungskosten im Weldonverfahren, bliebe ja doch für das Schlösing'sche Verfahren die Möglichkeit, dass diese Mehrkosten erheblich weniger ausmachen als der enorme Vortheil, der darin liegt, aus einer gewissen Menge Salzsäure eine dreifach grössere Menge von Chlor, und zwar in ganz concentrirtem Zustande, zu erhalten, mit dem angenehmen Nebenvortheile, dass gar keine Rückstände aus der Fabrikation zu entfernen sind.

Den ersten Entwurf, den man gegen Schlösing's Verfahren zu machen geneigt sein wird, nämlich, dass die beiden Reactionen, das Freiwerden des Chlors und die Zersetzung des Mangannitrats, in einander übergreifen könnten, hat Schlösing schon zu widerlegen gesucht, indem er angibt, dass diese Reactionen bei ganz verschiedenen Temperaturen auftreten und als zwei getrennte Phasen des Proesses auseinandergehalten werden können. Er gibt an, von dem Chlor der Salzsäure 90 bis 96 Proc. im freien Zustande erhalten zu haben; das regenerirte Mangandioxyd kam auf 93,3 Proc.  $MnO_2$ , und von der Salpetersäure konnte er 91 Proc. regeneriren. Augenscheinlich hatte er nur einige wenige Versuche gemacht und führt auch keine analytischen Einzelheiten über dieselben an.

Es ist auffallend, dass Schlösing's Verfahren beinahe 30 Jahre so gut wie unbeachtet geblieben ist, obwohl doch der eine von uns in seinem „Handbuch der Soda-industrie“ (II, 780) darauf als ein sehr beachtenswerthes hingewiesen batte. Es ist nicht unmöglich, dass dies gerade durch den Umstand verursacht worden ist, dass kein Patent und mithin die Gefahr vorlag, die Mühe und Kosten der Ausarbeitung des Verfahrens im Grossen vielleicht für Fremde aufzuwenden; augenscheinlich hatten in der That Just und Alsberg, als sie neuerdings Patente entnahmen, das Schlösing'sche Verfahren ganz übersehen. Nachdem nun aber die Salpetersäureverfahren für Chlor überhaupt wieder in den Vordergrund getreten sind, scheint es doch lohnend zu sein, den Schlösing'schen Reactionen näher nachzugehen und die experimentellen Grundlagen für eine Beurtheilung der Möglichkeit ihrer Anwendung im Grossen zu legen. Wenn auch die einzelnen Erfinder hierüber jedenfalls schon Material gesammelt haben, so steht doch nicht zu erwarten, dass sie dies der Welt mittheilen werden, so lange es noch einen Werth besitzt, und ist es darum um so mehr Aufgabe des Technologen, eine unabhängige Untersuchung des Gegenstandes

zu veranstalten und zum Gemeingut zu machen.

Unsere Untersuchung hat sich auf folgende Punkte erstreckt:

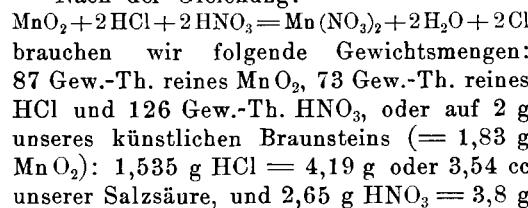
1. Kann man die beiden Phasen des Proesses in der That durch Regulirung der Temperatur genügend auseinanderhalten?
2. Welchen Überschuss von Salpetersäure muss man anwenden?
3. Ist eine Verdünnung mit Wasser zweckmässig und welche?
4. Wie viel von dem Gesammtchlor kann man in freiem Zustande gewinnen?
5. Wie weit kann man das Mangandioxyd regeneriren?
6. Wie verhält sich das möglicherweise entstehende Nitrosylchlorid?
7. Wie weit kann man aus den nach dem Chlor entweichenden Stickstoffoxyden die Salpetersäure regeneriren?

Anhangsweise, obwohl für den vorliegenden Zweck nicht direct nöthig, wurde auch die Frage untersucht:

8. Kann man reine Untersalpetersäure durch Luft und Wasser vollständig in Salpetersäure umwandeln?

Um durch Nebenreactionen nicht gestört zu werden, mussten wir mit reinen Ausgangsmaterialien arbeiten. Bei den Säuren war dies natürlich leicht zu beschaffen; unsere „Salzsäure“ war chemisch reine Säure von 1,184 sp. Gew. == 36,62 Proc. HCl; die Salpetersäure, ebenfalls rein, hatte 1,4245 sp. Gew. == 69,735 Proc.  $HNO_3$ . Das Mangandioxyd wurde aus Rückstandslauge von der Chlordanstellung erhalten, indem man diese mit Schlemmkreide von freier Säure und Eisen befreite und das Filtrat mit Natronlauge und Chlorkalk fällte. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und auf einem Vacuumfilter mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser vollkommen ausgewaschen. Die über Schwefelsäure getrocknete Masse enthielt nach der Titrirung mit Eisenvitriol und Chamäleon 91,48 Proc.  $MnO_2$  und nach directer Wasserbestimmung 8,31 Proc.  $H_2O$ , zusammen 99,79, stellte also so gut wie reines Mangandioxyd mit etwa  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser vor. Wir wollen sie der Kürze wegen „künstlichen Braunstein“ nennen. Bei unseren Versuchen gingen wir immer von 2 g dieses Materials aus.

Nach der Gleichung:



oder 2,66 cc unserer Salpetersäure; hieraus sollte der Theorie nach 1,49 g Chlor frei werden. Von der Salzsäure wendeten wir immer nur die theoretische Menge an und variirten nur diejenige der Salpetersäure und des hinzugesetzten Wassers. Die Anordnung der Versuche ist in Fig. 49 gezeichnet. Der Entwicklungskolben *A* ist mit einem eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen, in den der Tropftrichter *E* und

säure vollständig hineinspülte. Nun wurde erwärmt und zwar bei den Versuchen No. 1 bis 6 in drei Phasen, nämlich erst auf  $80^{\circ}$ , wobei man  $\frac{1}{2}$  Stunde blieb und dann noch zur Austreibung des in dem Kolben enthaltenen Chlors 1 Stunde lang Luft durchleitete, dann, nach Erneuerung der Jodkaliumlösung in *B*, auf  $110^{\circ}$  und schliesslich auf  $135^{\circ}$ . Bei den Versuchen No. 7 bis 14 wurde nur bei einer bestimmten Temperatur gear-

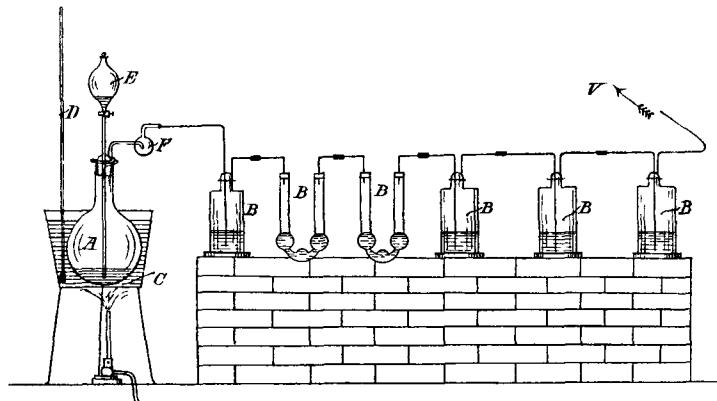


Fig. 49.

das mit der Überspritzkugel *F* versehene Gasentbindungsohr eingeschmolzen sind; Kork und Kautschuk sind also hier vermieden. Der Kolben steht in einem Glycerinbade, dessen Temperatur durch das Thermometer *D* abgelesen wird. Zur Verdichtung des Chlors dienen die mit Jodkaliumlösung versehenen Waschflaschen und U-Röhren *B*; bei *V* ist Verbindung mit einer Vaccum-pumpe hergestellt.

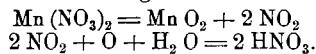
Zuerst wurde der Braunstein in *A* eingebracht, dann der Stopfen aufgesetzt und durch *E* sodann hintereinander die Salpetersäure, die Salzsäure und schliesslich das Wasser eingegossen, welch' letzteres die Salz-

beitet, nämlich bei No. 7, 8, 9, 12, 13, 14 bei  $135^{\circ}$ , bei No. 10 und 11 bei  $120^{\circ}$ . Folgende Tabelle (I) zeigt die Versuchsergebnisse und legt sofort dar, dass man zur Gewinnung der grösstmöglichen Menge von Chlor 1. einen Überschuss von 75 Proc. Salpetersäure über die theoretische Menge, 2. einen Zusatz von  $\frac{1}{7}$  Volum Wasser zu dem Säuregemenge, 3. eine Temperatur von  $135^{\circ}$  braucht, dass aber bei Einhaltung dieser Verhältnisse 98 bis 99 Proc. der theoretischen Menge des Gesamtchlors der Salzsäure gewonnen wird. In dieser Beziehung müsste also das Schlösing'sche Verfahren

Tabelle I.

Versuch	Angewandte H Cl	Angewandte H NO <sub>3</sub>	Angewandte H <sub>2</sub> O	Ausbeute an Cl in Proc.		
				bis $80^{\circ}$	bis $110^{\circ}$	bis $135^{\circ}$
1		Theoretische Menge	$\frac{1}{10}$ des Volumens H Cl + H NO <sub>3</sub>	72,9	80,5	—
2		Theoretische Menge + 25 Proc. Überschuss	$\frac{1}{7}$ des Volumens H Cl + H NO <sub>3</sub>	75,9	82,3	88,1
3		Theoretische Menge + 50 Proc. Überschuss	do.	76,8	86,9	95,1
4		do.	do.	77	86,8	95
5		Theoretische Menge + 75 Proc. Überschuss	do.	78,6	88,3	98,3
6		do.	do.	81	90,7	99
7		do.	do.	In einer Operation bis $135^{\circ}$ erhitzt.	98,49	
8		do.	do.	do.	98,6	
9		do.	do.	do.	98,48	
10		do.	do.	In einer Operation nur bis $120^{\circ}$ erhitzt.	94,2	
11		do.	do.	do.	94,8	
12		do.	do.	In einer Operation bis $135^{\circ}$ erhitzt.	97,9	
13		do.	do.	do.	99	
14		do.	do.	do.	98,4	

als vollkommen gelungen bezeichnet werden, wenn nicht, wie wir unten sehen werden, das Chlor zum Theil aus  $\text{NOCl}$  stammte. Praktisch brauchbar wäre es aber natürlich jedenfalls nur, wenn auch die folgenden Reactionen genügend vollständig einträten:



Hierbei ist es gleichgültig, ob in der ersten Gleichung wirklich  $\text{NO}_2$ , oder aber  $\text{N}_2\text{O}_3$  auftritt, da beide mit Sauerstoff und Wasser leicht zu Salpetersäure regenerirt werden. Eigentlich gilt dies auch von  $\text{NO}$ , aber hier ist die vollständige Umwandlung in  $\text{HNO}_3$  nicht mehr so leicht und vollständig, wie man es aus der Praxis weiss und wie es auch unsere später erwähnten Versuche bestätigen.

Wir wenden uns zunächst zur Regenerirung des Braunsteins. Hierzu wurden eine Anzahl besonderer Versuche angestellt, da bei den bisherigen eine Entfernung des Rückstandes aus dem Entwicklungskolben ohne Verlust nicht gut möglich war. Wir veranstalteten daher eine Anzahl von Operationen in einem Rundkolben, der es gestattete, nach Beendigung der immer bis zu einer Temperatur von  $250^\circ$  fortgeföhrten Versuche die Bestimmung des Mangandioxyds im Entwicklungskolben selbst, also ohne mechanische Verluste, vorzunehmen. Dies geschah nach der bekannten Methode mit stark angesäuert Eisenvitriollösung von bekanntem Chamäleontiter, die man auf den Manganrückstand einwirken liess und dann zurücktrirte. Wir erhielten dabei in 4 Versuchen: 99,8—99,2—98,79—97,5 Proc. des ursprünglich angewendeten  $\text{MnO}_2$  und können somit aussagen, dass in Beziehung auf die Regeneration des Mangans das Schlösing'sche Verfahren ebenfalls vollkommen befriedigend verläuft. Das vorhandene Mangan wird in der That so gut wie vollständig zu  $\text{MnO}_2$  regenerirt, was allerdings im Grossen nicht in infinitum geschehen dürfte, da man dort mit unreinen Materialien zu thun hat.

Die nächste Frage war die: wie weit kann die angewendete Salpetersäure wiedergewonnen werden?

Zur Beantwortung derselben wurde die von der Chlorentwickelung bei den früheren Versuchen erhaltene rückständige Lösung in eine tubulirte Retorte gespült, die mit schief nach oben gerichtetem Halse in einem Luftbade befestigt war. In dem Tubulus steckte anfangs nur (ohne Dichtung) ein denselben fast ausfüllendes Glasrohr, und in diesem, wiederum ohne Dichtung, ein bis über die Mitte der Retorte hineinragendes Thermometer. Durch den Zwischenraum zwischen

diesem und dem Glasrohre konnte beim Absaugen Luft in die Retorte eintreten. Später wurde diese Einrichtung mit der unten zu beschreibenden, vollkommneren vertauscht. Hinter dem Schnabel der Retorte kam zuerst eine leere, in kaltem Wasser stehende Flasche, dann ein mit Glasperlen beschickter Glashurm, der von oben mittels eines Tropftrichters mit Wasser serieselt wurde, darauf zwei Mitscherlich'sche Vierkugel-U-Röhren, vier Waschflaschen (alle 6 Apparate mit Wasser beschickt), schliesslich noch eine mit neutraler Lackmuslösung beschickte Flasche, hinter der die Verbindung mit dem Vacuumapparat hergestellt war.

Die Lösung in der Retorte wurde nun allmählich erhitzt und eingedampft und der Rückstand schliesslich auf  $250^\circ$  gebracht; das erste Erhitzen dauerte 2 bis 3 Stunden, darauf wurde 1 bis 2 Stunden bei  $250^\circ$  gehalten und während der ganzen Zeit ein Luftstrom durch den Apparat gesaugt.

In dieser Weise wurden die Versuche No. 15 bis 17 der Tabelle II angestellt. Hierbei zeigte sich, dass nach dem Abdestilliren des Wassers und Eintrocknen der Masse die Zersetzung des Mangannitrates (was schon Schlösing bemerkt hat) bei  $180$  bis  $190^\circ$  plötzlich eintritt. Dabei war es trotz des fortwährenden Ansaugens von Luft nicht zu vermeiden, dass in Folge des Überdruckes in der Retorte bei der ersten stürmischen Entwicklung von salpetrigen Gasen ein wenig derselben aus dem Tubulus neben dem Thermometer heraustrat. Dies veranlasste uns

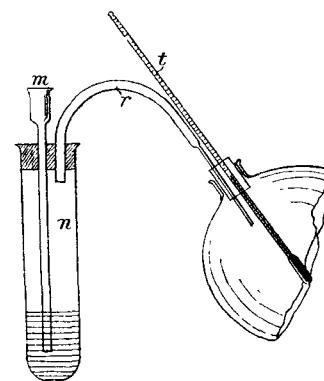


Fig. 50.

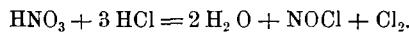
zu folgender Abänderung. Der Retortentubulus wurde durch einen Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung das Thermometer  $t$ , durch die andere aber ein gebogenes Glasröhrchen  $r$  ging, welches oben in den Kork eines Probirröhrchens  $n$  eintrat, das in einer anderen Bohrung ein kleines, in die Sperrflüssigkeit eintauchendes Trichterrohr  $m$  enthielt. Fig. 50 zeigt diese An-

ordnung. Das Probirröhren war mit etwas titrirter Natronlauge gefüllt, die später bei der Ausrechnung mit in Betracht gezogen wurde. Die Luft musste also beim Einsaugen immer durch diese Sperrflüssigkeit hindurchtreten, und beim Eintritt der plötzlichen Gasentwickelung, wo rothe Dämpfe in den oberen Raum des Probirröhrens traten, wurden sie dort völlig zurückgehalten. Der günstige Einfluss dieser Vorsichtsmaassregel zeigt sich an den Versuchen von No. 19 ab. Die folgende Tabelle II gibt die Resultate der Versuche:

Tabelle II.

Versuch	Mit Ruckstand vom Versuch	Angewandte HNO <sub>3</sub>	Regenerierte HNO <sub>3</sub>	Procent regenerierte Säure von der ursprünglichen
		g	g	
15	4	3,975	2,888	72,3
16	5	4,62	3,483	75,4
17	6	4,62	3,873	83,7
18	8	4,62	4,004	86,6
19	9	4,62	3,898	84,3
20	10	4,62	4,1635	90,0
21	11	4,62	4,0953	88,4

Wir haben mithin auf diesem Wege 84 bis 90 Proc. (da die ersten Versuche keinesfalls maassgebend sind) der Salpetersäure wiedergewonnen. Es fragt sich nun, was aus der übrigen Salpetersäure geworden ist. Eine Analyse des bei Versuch No. 7 nach der Chlorentwickelung in der Retorte bleibenden Rückstandes zeigte, dass derselbe nur noch 90,3 Proc. der ursprünglich angewandten Salpetersäure enthielt, also 9,7 Proc. (entgegen Schlösing's Darstellung) schon während der Chlorentwicklung verloren gegangen waren. Selbstverständlich ist hierbei Nitrosylchlorid, NOCl, entstanden, das nach Goldschmidt (Ann. Chem. 205, 372) das einzige Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Salzsäure neben Chlor ist:



Es war also zunächst festzustellen, wie sich das Nitrosylchlorid unserem Absorptionsmittel, dem Jodkalium, gegenüber verhält.

Reines Nitrosylchlorid wurde durch Destillation von gleichen Theilen Bleikammerkrystallen und Chlornatrium im Wasserbade und Auffangen in einer durch eine Kältemischung abgekühlten Liebig'schen „Ente“ erhalten. Aus dieser wurde durch kurzes Herausheben aus der Kältemischung ein wenig zuerst in die obere Kugel der Ente, und dann aus der Kugel in einen Jodkaliumlösung enthaltenden, vorher durch Kohlensäure luftfrei gemachten Kolben überdestillirt. Das im Kolben entwickelte Gas liess man in

einen mit Natronlauge gefüllten Städel'schen Stickstoffbestimmungsapparat (wie er für die Dumas'sche Elementaranalyse angewendet wird) überreten und verdrängte schliesslich eben dahin alles Gas aus dem Jodkaliumkolben durch Kohlensäure. Das in dem Städel'schen Apparate angesammelte Gas wurde durch Untersuchung in einer mit Eisenvitriollösung gefüllten Bunte'schen Bürette darauf geprüft, ob es darin vollkommen absorbirt würde; dies traf ein, wonach es aus reinem Stickoxyd bestehen musste. Durch Titrirung des im Kolben ausgeschiedenen Jods und Messung des entwickelten Stickoxydes konnte nun ermittelt werden, ob die der Wahrscheinlichkeit entsprechende Reactionsgleichung:



wirklich eingetreten sei. In zwei Versuchen fanden wir:

	a	b
Ausgeschiedenes Jod	0,4496	0,4881
Daraus berechnetes Stickoxyd	0,1062	0,1152
Gefundenes Stickoxyd	0,0970	0,1059

Da bei der angewendeten Versuchsmethode ein wenig des Stickoxyds der Austreibung durch Kohlensäure entgehen oder auch durch deren Luftgehalt oxydirt werden konnte, und da trotzdem sehr wenig zu der theoretischen Menge fehlt, so können wir jedenfalls die eben gegebene Gleichung als richtig ansehen. Hieraus ergibt sich, dass möglicherweise bei der Schlösing'schen Methode eine grosse Menge Salpetersäure in Nitrosylchlorid übergeht, welches dann beim Zusammentreffen mit Jodkalium in Stickoxyd und Jod zerfällt. Dabei wird aber das Chlor desselben als freies Chlor gerechnet, und wäre mithin die Ausbeute an diesem in den Versuchen No. 1 bis 14 zu hoch gefunden worden. Es wurden deshalb weitere Versuche angestellt, bei denen neben dem frei werdenden Chlor auch auf anderweitiges Gas geprüft wurde. Der Apparat wurde deshalb dahin abgeändert, dass die Luft durch Kohlensäure verdrängt werden konnte und die beim Erwärmen entwickelten Gase nach der Absorption in Jodkaliumlösung in einen Städel'schen, mit Natronlauge gefüllten Apparat treten mussten, wohin schliesslich durch einen neuen Kohlensäurestrom auch der Rest des Gases gedrängt wurde. Da sich bei den früheren Versuchen gezeigt hatte, dass die Austreibung des Chlors erst bei 135° vollständig erfolgte, so wurde ganz allmählich bis auf diesen Punkt erhitzt. Wir fanden bei einem mit den früheren Gewichtsmengen angestellten Versuche statt 1,490 nur 1,460g „freies“ Chlor, also 98 Proc. der Theorie. Im Rückstande von der Er-

hitzung bis  $135^{\circ}$  fand sich von den angewendeten 4,620 g wirklicher  $\text{HNO}_3$  bei Bestimmung mit dem Nitrometer nur 4,258 g  $\text{HNO}_3$  vor, mithin ein Verlust von 0,362 g  $\text{HNO}_3$  oder 7,8 Proc., dem ein Volum von 128,4 cc Stickoxyd entsprechen würde. Bei der Analyse des Gases durch Eisenvitriol wurden jedoch nur wenige cc NO durch dieses Reagens absorbirt, der Rest konnte also kein Stickoxyd sein. Da vielleicht diese grosse Abweichung von der Vermuthung, dass der Stickstoffverlust durch Entstehung von Nitrosylchlorid zu erklären sei, von ungenügend langem Durchleiten von Kohlensäure u. dgl. herrühren konnte, so wurde der Versuch noch zweimal mit sehr langem Durchleiten von Kohlensäure und allen sonstigen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt, aber wieder statt 123,5 bez. 126,1 cc nur 19 bez. 12 cc NO gefunden. Der Verlust an Stickstoffverbindungen betrug hierbei 7,5 bez. 7,7 Proc.

Wir können demnach nur einen kleinen Theil des entwickelten Chlors (höchstens 1 Proc.) als aus Nitrosylchlorid entstanden annehmen, und können auch nur einen entsprechend kleinen Theil des Salpetersäureverlustes auf diese Quelle zurückführen. Wir haben ferner gefunden, dass von dem beobachteten Versuch von 10 bis 16 Proc. der angewendeten Salpetersäure 7,5 bis 7,8 Proc. schon bei der Chlorentwickelung verloren gehen; in welcher Form, konnten wir nicht mit Bestimmtheit nachweisen. Der Rest, also 2,5 bis 8 Proc., ist im zweiten Stadium des Processes, bei der Erhitzung des Mangannitrats und Regeneration der Salpetersäure aus den niedrigeren Oxyden, verloren gegangen. Die unten folgenden Versuche mit reiner Unteralpetersäure zeigen, dass dies jedenfalls zum Theil von der schwierigen Regenerirbarkeit des NO zu  $\text{HNO}_3$  herkommt, doch wird man im Grossen kaum erheblich besser als wir fahren, und wird also bei dem Schlösing'schen Verfahren auf einen Verlust von mindestens 10 Proc., vielleicht bis 16 Proc., der Salpetersäure zu rechnen sein.

Ein Theil dieses Verlustes tritt, entgegen gesetzt der Behauptung von Schlösing, schon während der Chlorentwickelung ein, und an eine Wiedergewinnung dieses Theiles wird wohl auch im Grossen kaum zu denken sein. Dagegen wird es nur auf die Vollkommenheit der Apparate ankommen, wie weit die beim Höhererhitzen aus dem Mangannitrat entstehenden niedrigeren Stickoxyde zu Salpetersäure regenerirt werden können. Dass wir bei unseren Versuchen im Kleinen dabei sehr wechselnde Verluste (2,5 bis 8 Proc.) erlitten haben, kann nicht

Wunder nehmen; man kann dabei die Temperatur nicht so genau wie im Grossen reguliren und wird deshalb verschiedene Mengen des schwerer zu Salpetersäure regenerirbaren Stickoxyds bekommen.

Wir wollten uns schliesslich davon überzeugen, wie weit man kommen kann, wenn man wirklich mit reiner Unteralpetersäure ( $\text{NO}_2$  bez.  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) zu thun hat, und stellten deshalb besondere Versuche in dieser Richtung an. Hierzu wurde in bekannter Weise reines flüssiges Stickstofftetroxyd dargestellt und in dünnwandigen Glaskügelchen eingeschmolzen und abgewogen. Die Kügelchen wurden dann in einen mit Glasstopfen und daran eingeschmolzenem Hahntrichter versehenen Kolben (A, Fig. 49) gebracht, der mit folgenden Apparaten verbunden war. Erstens eine in einem Wassertroge liegende Zehnkugelröhre, dann 5 Drechsel'sche, theilweise mit Wasser gefüllte Waschflaschen, dann eine mit angesäuertem Chamäleon gefüllte Zehnkugelröhre und 2 ebenso beschickte Waschflaschen, darauf eine mit Lackmus gefärbte Wasser-Waschflasche; zuletzt kam eine Verbindung mit der Vacuum saugpumpe. Der ganze Apparat ist also mit Luft gefüllt, die zunächst durch die Vacuumpumpe absichtlich verdünnt wird, um den Strom mit Sicherheit durch die Absorptionsapparate hindurch zu leiten. Nach geschehener Zusammenstellung wird durch Schütteln des Kolbens A das mit Stickstofftetroxyd gefüllte Kügelchen zerbrochen und durch zeitweiliges Öffnen des am Kolben befindlichen Trichterhahnes für neue Luftzufuhr gesorgt, während das am unteren Ende wirkende Vacuum immer in Thätigkeit bleibt. Die ersten Apparate mussten die Salpetersäure, das Chamäleon, das Stickoxyd zurückhalten; die letzte, mit Lackmus beschickte Waschflasche hätte die etwa nicht condensirten sauren Gase anzeigen müssen, zeigte sich aber stets unverändert.

Nach dem Zerbrechen der Kugel wurde mittels der Vacuumpumpe erst ein ganz langsamer Luftstrom durch den Apparat gesaugt, später aber ein starker Strom, um das Gas aus dem Entwicklungskolben vollständig in die Absorptionsapparate überzutreiben. Der Inhalt jeder einzelnen Vorlage wurde dann besonders titriert, um eine Übersicht darüber zu gewinnen, in welchem Maasse die Regenerirung der Salpetersäure gleich Anfangs stattfindet, da ja um so stärkere Säure erwartet werden kann, je weniger Wasser man verwendet hat. Die Tabelle IV zeigt die erhaltenen Ergebnisse für jede einzelne Vorlage; sie gibt zugleich

die Versuchsdauer und ferner an, bei welcher Temperatur die erste derselben, das in einem Wasserbade liegende Zehnkugelrohr, gehalten wurde. Die eben erwähnte Maassregel, d. h. die Regulirung der Temperatur der ersten Vorlage auf bestimmte, absichtlich bei den verschiedenen Versuchen sehr verschieden gehaltene Höhe, wurde darum angestellt, weil man aus der Praxis weiss, dass die Regenerirung nicht so vollständig vor sich geht, wenn die Apparate zu warm werden. Bei Versuch 9 wurde absichtlich mit mehr Luft, bei Versuch 10 mit mehr Wasser als bei den übrigen gearbeitet, um den Einfluss dieser Bedingungen zu erforschen.

langsam vor sich, obwohl bei unserem Apparate, wo die Gasblasen durch das Wasser hindurchtreten mussten, die Wirkung doch wohl noch besser als bei den Bombonnes (Touries) ist, wo das Gas nur über das Wasser streicht. Die Wirkung in der vierten, fünften und sechsten Vorlage war schon sehr gering, immer nur ungefähr 1 Proc., aber vermutlich hätten wir durch Vermehrung der Vorlagen doch noch mehr Salpetersäure erhalten können, während wir bei unseren Versuchen noch 4 bis 11 Proc. unregenerirtes Stickoxyd übrig behielten. Wir müssen also schliessen, dass die Oxydation des Stickoxyds zu Salpetersäure viel langsamer

Tabelle IV.

Versuch	Angewandtes $N_2O_4$ g	Temperatur des ersten Absorptions- gefäßes $^{\circ}$	Als $HNO_3$ regenerirt im $H_2O$ , ausgedrückt in Proc. $N_2O_4$						Zusam- men im $H_2O$ als $HNO_3$ in Proc. $N_2O_4$	Als NO auf gefangen in $KMnO_4$ -Lö- sung in Proc. $N_2O_4$	Insgesamt wiedergefun- den (als $HNO_3$ u. NO) in Proc. $N_2O_4$	Dauer des Ver- suches Stdn.
			I =80 cc	II =50 cc	III =50 cc	IV =50 cc	V =50 cc	VI =80 cc				
1	0,504	20	79,6	3,2 30 cc	3,6	2,6	—	—	89	11	100	4 $\frac{1}{2}$
2	0,411	3	83,5	3,7	1,8	1,6	—	—	90,6	9,7	100,3	4
3	0,7695	30	74,0	7,9	3,3	2,7	1,2	—	89,1	10,5	99,6	4
4	0,5563	40	74,93	8,78	3,0	1,51	0,78	—	89,0	6,2	95,2	3 $\frac{1}{2}$
5	0,4939	40	75,6	9,3	3,5	1,7	1,0	0,6	91,7	7	98,7	3 $\frac{3}{4}$
6	0,4134	30	80,0	6,7	2,2	1,0	0,5	0,9	91,3	6,7	98,0	3
7	0,5765	20	80,6	5,1	2,8	1,8	1,4	1,3	93	6	99	3
8	0,6055	3	87,6	2,95	1,4	0,8	0,6	1,05	94,4	4,2	98,6	3
Mehr Luft												
9	0,9176	20	78,3	6,2	3,7	2,4	1,3	1,6	93,5	6,14	99,64	2
Mehr $H_2O$												
10	0,8049	18	80,85	6,6 100 cc	3,0 100 cc	1,7 100 cc	0,95 100 cc	1,1	94,2	5,6	99,8	2

Wir ersehen aus dieser Tabelle, dass ein Verlust an Stickstoffoxyden nicht stattfindet. Bei Versuch 4 war augenscheinlich die Temperatur so hoch, dass mehr Vorlagen für Stickoxyd hätten angewendet werden sollen. Aber wir sehen, dass die Umwandlung der Stickstoffoxyde in Salpetersäure keineswegs vollständig stattfand, man möchte auch noch so viel Wasser und Luft im Überschuss anwenden. Weitauß die meiste Säure findet sich schon in der ersten (Zehnkugel-)Vorlage verdichtet, und zwar, wie vorauszusehen war, um so mehr, je niedriger deren Temperatur gehalten wurde; aber auch bei 20° wurde regelmässig und selbst bei 30° einmal 80 Proc. sämmtlicher Unter-salpetersäure im Zustande von Salpetersäure wiedergefunden. Dass wir es hier wirklich mit Salpetersäure, nicht etwa theilweise mit salpetriger Säure zu thun hatten, ging schon daraus hervor, dass die Säure stets vollkommen farblos war; auch hätte ja in einem solch starken Luftstrome salpetrige Säure nicht bestehen können. Die Regenerirung der übrigen 20 Proc. in den Drechsel'schen Flaschen, die ja ähnlich wie die „Bombonnes“ oder „Touries“ der gewöhnlichen Apparate wirken mussten, ging freilich dann äusserst

als diejenige der salpetrigen und Unter-salpetersäure stattfindet und eine sehr grosse Berührungsfläche in Anspruch nimmt, wie sie zweckmässiger als durch Bombonnes durch den von dem einen von uns construirten „Plattenthurm“ geboten wird.

Die Temperatur der ersten Vorlage wirkt, wie wir gesehen haben, allerdings sehr entschieden auf die Menge der darin condensirten Säure, aber viel weniger auf diejenige der überhaupt regenerirten Salpetersäure ein. Diese Gesammtmenge ist fast ebenso gross, wenn die Temperatur der ersten Vorlage auf 20° oder selbst 30° stieg; erst darüber wurde die Ausbeute schlechter. Allerdings kühlte sich ja auch das wärmere Gas in den späteren Vorlagen fast ganz auf gewöhnliche Temperatur ab, was dieses günstige Resultat erklären mag. Für die Arbeit im Grossen kann man wohl schliessen, dass eine Abkühlung erheblich unter die gewöhnliche Temperatur, wie sie nur mit ziemlich grossen Kosten ausgeführt werden könnte, keinen Zweck hat; auch dürfte der dem Entwicklungsapparate zunächst liegende Theil der Condensationsvorrichtungen ohne Schaden auch über die äussere Lufttemperatur kommen. Dagegen muss jedenfalls der

hintere bez. obere Theil der Condensation kühl erhalten werden, was vermutlich in genügender Weise durch Berieselung mit Wasser erzielt werden könnte. Bei besseren Vorrichtungen, als wir sie anwenden konnten, also z. B. mit einem Plattenthurme, wird man dann sicher weit weniger Stickoxyd als bei unseren Versuchen verlieren.

Die Vermehrung der Luft (Versuch 9) oder des Wassers (Versuch 10) hat eine nennenswerthe Verbesserung des Regenerierungsvorganges nicht zur Folge gehabt.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikum.

### Neue Gasentwicklungsapparate.

Für einen Filtrirapparat sollte eine Vorrichtung construirt werden, welche demselben einen continuirlichen Kohlensäurestrom unter Druck zuführte. Diese Aufgabe wurde auf folgende Weise befriedigend erledigt.



Fig. 51.



Fig. 52.

In einer mit gutschliessendem Kautschukstopfen und Ableitungsrohr versehenen Flasche befindet sich ein durchlässiger Thoncylinder, welcher die zur Gasentwicklung bestimmte Säure aufnimmt, während ausserhalb desselben eine Lösung von doppeltkohlensaurem Natron eingefüllt wird (Fig. 51 und 52). — Die Säure sickert langsam durch die Poren des Cylinders und erzeugt auf diese Weise einen schwachen, aber stetigen Gasstrom.

Da diese kleinen Apparate sehr einfach und billig herzustellen sind und vielleicht auch für andere Zwecke Verwendung finden können, so wollen wir an dieser Stelle darauf aufmerksam machen.

*Greiner & Friedrichs in Stützerbach.*

### Bericht des Techniker-Vereins der sächs.-thür. Mineralölindustrie über sein Vereinsjahr 1892.

Der Verein<sup>1)</sup> zählte im verflossenen Jahre 21 Mitglieder. Den Vorsitz führte, wie bisher, Grotowsky-Korpsen, als dessen Stellvertreter fungirte Krey-Webau. Es fanden drei Sitzungen statt, über deren Inhalt an Vorträgen und Mittheilungen und daran geknüpften Besprechungen in Folgendem berichtet werden soll<sup>2)</sup>.

Im Vordergrund des Interesses steht immer noch die Verwendung der Schweelgase zur Beheizung der Schweiölfen, die schon in den beiden Vorjahren mehrfach besprochen worden ist<sup>3)</sup>. Im Berichtsjahr hat Reinicke über den Gegenstand vorgetragen. Er hat in der ihm unterstellten Fabrik Trebnitz im September 1891 12 Schweiölfen von 1,3 m Durchmesser und 6 m Höhe mit Gasfeuerung eingerichtet. Er leitet die von der Condensation mittels Körting'schen Luftsaugeapparates abgesogenen Schweielgase in eine Kammer, aus der sie durch einige Schlitzte oberhalb des zweiten Zuges unmittelbar unter dem aufsteigenden Zuge in den Verbrennungsraum treten. Dort mit den Rostheizgasen in innigste Mischung tretend, werden sie — bei sicherer Zündung — vollkommenster Verbrennung überliefert, da die Rostheizgase an den Schlitzten vorüberstreichen und die Schweielgase Sauerstoff im Überschuss enthalten. Bisher sind störende Einflüsse der Flugasche nicht beobachtet worden und die an den exponirten Stellen verwendeten Kullmizsteine zeigen bislang keine Abnutzung. Die intensivste Hitze zeigt sich im 3. Zug, also am Ende der Schweiölzone der Öfen ohne Gasfeuerung. Dort vorgenommene Temperaturmessungen mit Seger'schen Verbrennungskegeln ergaben 1150 bis 1200°. Reinicke schreibt diese Temperatur als die höchste zulässige vor. Er ist von den Betriebsergebnissen sehr befriedigt. Die Öfen litten früher an dem Übelstand zu enger Züge und konnten daher auch mit bester Feuerkohle nur auf mässige Temperatur gebracht werden, es wurden auf 18 hl Schweiölkohle 20 hl Feuerkohle in 24 Stunden für jeden Ofen gebraucht, der in der gleichen

<sup>1)</sup> Gegründet 1887.

<sup>2)</sup> In den Vorjahren hat der Verein besondere Jahresberichte herausgegeben. Da fast alle Vereinsmitglieder der Deutschen Ges. f. angew. Chemie angehören, ist in diesem Jahre deren Organ zur Veröffentlichung des Berichts gewählt worden.

<sup>3)</sup> Jahresber. des Techn.-Ver. der sächs.-thür. Mineralölindustrie 1890, 1891. Wernecke. Schliep-hacke.