

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

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

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

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

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

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

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

[A. 246.]

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

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

Institut für chemische Technologie der Techn. Hochschule Breslau.

(Eingeg. 13. Dez. 1925.)

Bisherige Verfahren zur Gewinnung von Bromwasserstoffsäure.

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

Nach dem Verfahren von Feit und Kubierschky¹⁾ kann man durch Destillation von 100 Gewichtsteilen Kaliumbromid und 150 Raumteilen Schwefelsäure (1,41)

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

¹⁾ Ch.-Ztg. 26, 444 [1891].

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

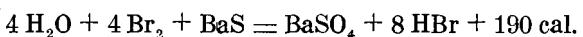
Auch synthetisch läßt sich Bromwasserstoffsäure aus Brom und Wasserstoff herstellen, man muß dabei aber wegen der geringeren Reaktionswärme das Reaktionsgefäß, welches Platindrahtnetz oder Platinfolge als Katalysator enthält, auf 200—300° erwärmen.

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

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



Hüttner²⁾ setzt Bromwasser mit Schwefelbarium um:



Die Säure wird aus Porzellanretorten abdestilliert.

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

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

Eigene Versuche.

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

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

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

Die Versuchsergebnisse.

Zunächst wurden eine Anzahl Versuche mit Holzkohle gemacht.

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

²⁾ Kali 1911, S. 269.

Säure sich nach und nach schwach gelblich zu färben, und zwar nahm die Stärke der Gelbfärbung mit der Konzentration der Säure zu. Eine 10%ige Bromwasserstoffsäure blieb auch nach längerem Stehen farblos.

Nachstehend sind einige Zahlen von einigen Versuchen mitgeteilt:

Temperatur °	Konzentration % HBr	Freies Brom in Gew.-% Br ₂
500—600	20	0,050
550—600	32	0,094
600—700	26	0,068
600—700	38	0,0
700—750	58	0,56

Eine weitere Reihe von Versuchen wurde mit Holzkohle und Eisenoxyd ausgeführt. Bimssteinstückchen (2—4 mm) wurden mit Eisennitrat getränkt und ausgeglüht. Diese Versuchsreihe ergab schon oberhalb 500° eine quantitative Umsetzung. Auch hierbei erlitt die anfangs farblos abtropfende Säure nachträglich eine schwache Zersetzung.

Die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen mit Holzkohle und Eisenoxyd sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Temperatur °	Konzentration % HBr	Freies Brom in Gew.-% Br ₂
400—450	9	0,078
450—500	17	0,019
500—550	22	0,004
550—600	15	0,0
550—600	22	0,010
600—650	17	0,0
600—650	30	0,009
650—700	22	0,0
700—750	39	0,002
700—750	58	0,024

Die Versuche zeigen, daß bei Zusatz von Eisenoxyd als Katalysator schon bei 500° eine völlige Umsetzung erreicht wurde. Die Konzentration der zu gewinnenden Säure ist nur abhängig von dem angewandten Wasserdampfüberschuß. Schwächere Säuren lassen sich völlig bromfrei herstellen, die höchst konzentrierte Säure, die mit diesem Verfahren erhalten wurde, war eine solche mit 62% HBr, die an der Luft stark rauchte.

Bei der Kondensation der Säure fiel folgendes auf: Bei höheren Konzentrationen fehlen die Nebelbildungen, während solche bei größerem Wasserdampfüberschusse stets auftreten, und diese Nebel widerstehen hartnäckig der Kondensation und Absorption.

Zusammenfassung.

Aus Brom und Wasserdampf läßt sich in ganz ähnlicher Weise, wie aus Chlor und Wasserdampf durch Überleiten des Gemisches über Holzkohle leicht reine Bromwasserstoffsäure darstellen³⁾. Mit gewöhnlicher Holzkohle ist dabei eine Temperatur von mindestens 600° zur quantitativen Umsetzung notwendig, bei Vermischung der Holzkohle mit Eisenoxyd ist die Umsetzung schon bei 500° vollständig.

Die Konzentration der Säure hängt nur vom Wasserdampfüberschuß ab. Es lassen sich so rauchende Säuren bis zu 60% HBr herstellen.

Konzentrierte Säuren scheiden nachträglich beim Stehen am Licht und an der Luft geringe Mengen freien Broms aus.

Bei der Herstellung konzentrierter Säuren tritt keine Nebelbildung auf.

[A. 247.]

³⁾ Das Verfahren ist unter N 25 526 IV./12 i zum Patent angemeldet.

Nochmals

„Die Entdeckung des Aluminiums“.

Von Dr. KARL GOLDSCHMIDT †, Seeheim a. d. Bergstraße.

(Einger. 26. Dez. 1925.)

Mein Aufsatz „Die Entdeckung des Aluminiums“ im vorigen Jahrgang dieser Zeitschrift¹⁾ ist auch im Septemberheft der „Chimie et Industrie“ von C. Matignon freundlicherweise abgedruckt. Er fügt meinem Aufsatz einige Bemerkungen an, die den Zweck haben, seine Behauptung aufrecht zu erhalten, daß Oerstedt und nicht Wöhler das Verdienst zukommt, das erste Aluminium hergestellt zu haben.

Den gleichen Versuch macht N. Bjerrum, Kopenhagen, in dieser Zeitschrift^{2a)} und stützt sich dabei auf Veröffentlichungen seines im November 1925 verstorbenen Mitarbeiters, Dr. J. Fogh in Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab im Jahre 1921.

Diese Veröffentlichung, die ich erst jetzt durch die Güte des N. Bjerrum kennenlernte, war mir bei Abfassung meines eingangs erwähnten Aufsatzes unbekannt. Die rechtzeitige Kenntnis hätte den Auftrag an Dr. Toussaint in Essen überflüssig gemacht, zu versuchen, ob nach den kurzen Angaben Oersteds in seiner Veröffentlichung in Oversight over det K. Danske Videnskabernes Selskabs 1824/25 es überhaupt möglich sei, reines Aluminium herzustellen, trotz des Mißerfolges Wöhlers, über den dieser in seinem Aufsatz „Über das Aluminium“ im Jahr 1827 berichtet. Erst die Beschreibung, die Fogh fast 100 Jahre nach Oersteds Veröffentlichung gibt und die mit den Erfahrungen Dr. Toussaints genau übereinstimmt, gibt nun Vorschriften für die Herstellung des Aluminiums mit Hilfe des Kaliumamalgams, unter deren Einhaltung jeder Chemiker zum gewünschten Ergebnis kommen muß, während Wöhler für sein Verfahren schon 1827 so genaue Einzelheiten angibt, daß seitdem jeder in der Kunst Erfahrene Aluminium herstellen kann.

Daß die Dänen zur Feier ihres großen Naturforschers Oersted alles irgend vorhandene Material durchsucht haben, istverständlich und auch, daß sie die bei dieser Gelegenheit gefundenen Konzepte veröffentlichen, die zwar keine Jahreszahl tragen, aber höchstwahrscheinlich aus den Jahren 1825 oder 1826 stammen, in denen sich Oersted mit der Suche nach dem Metall der Tonerde beschäftigte. Es ist auchverständlich, daß die von dem großen Mann und seinen Arbeiten begeisterten Jünger den Wert dieser erst jetzt zutage geförderten Dokumente überschätzen, die einigen Aufschluß darüber geben, daß Oersted allmählich die Ursachen der Unsicherheit seiner Ergebnisse erkannte und durch Überschuß an Aluminiumchlorid und einem an Quecksilber sehr reichen Amalgam eine größere Sicherheit zu erlangen hoffte. „Das nächste Mal wollen wir erst ein Kaliumamalgam bereiten mit $\frac{1}{2}$ Kugel Kalium auf 300 Gran Quecksilber“ heißt es in dem von Dr. K. Meyer gefundenen Fragment mit dem Datum „Den 7. März“. Kein Dokument gibt Aufschluß, ob es zu diesem Experiment je gekommen ist und welchen Erfolg es gehabt hat.

Die Tatsachen liegen klar vor aller Augen: Februar-März 1825 berichtet Oersted der Dänischen Gesellschaft für Wissenschaften über seine Versuche, das Aluminiumchlorid durch Kaliumamalgam zu reduzieren, wobei er ein Aluminiumamalgam erhalte, das bei Destillation ohne Zutritt der Luft einen Metallklumpen ergäbe, der in Farbe und Glanz dem Zinn ähnele.

¹⁾ Vgl. Z. ang. Ch. 38, 1057 [1925].

^{2a)} Vgl. Z. ang. Ch. 39, 316 [1926].