

Eduard Widmann, Assistent am technologischen Laboratorium des Polytechnicums zu München,  
 Peter von Mertens, Assistent am Laboratorium des Polytechnicums zu Wien,  
 K. Etti, } Laboratorium des Polytechnicums zu  
 Dr. J. Schreder, } Wien,  
 Alfred Fuchs, Assistent am chem. Laboratorium der Universität Warschau,  
 J. Stroof, technischer Director der chem. Fabrik Griesheim bei Frankfurt a./M.,  
 Dr. E. Luck in Höchst a./M.,  
 Dr. L. Gilmer in Höchst a./M.,  
 John S. Thomson, Weberstr. 26, Bonn a./Rh.,  
 Joseph Barnes jun., Poppelsdorfer Allee, Bonn a./Rh.,  
 Dr. H. Zerner, Regierungsstr. 1, } Magdeburg.  
 Dr. W. Bartz, Harsdorferstr. 6, }

Hr. Liebermann bat um deutliche Angabe der Adressen bei Vorschlägen zu Mitgliedern der Gesellschaft.

## Mittheilungen.

### 1. Robert Hasenclever: Ueber Deacon's Chlorbereitung.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 8. December 1873.)

Es ist in Journalen und im Geschäftsverkehr vielfach die Rede von dem der Theorie nach seit vielen Jahren bekannten Verfahren, nach welchem aus Kochsalz mit Anwendung von Ammoniak und Kohlensäure Soda dargestellt wird. Die Erfinder, welche neuerdings Apparate für diesen Ammoniaksodaprocess construirten, haben wahrscheinlich in Deutschland keine Patente erhalten, und bleiben daher die Details dieses Verfahrens lange Zeit Geheimniss. Wenn aber auch dadurch die Beurtheilung des Erfolges in der Praxis für den Ammoniak-Sodaprocess noch nicht möglich ist, so ist doch das Factum beachtenswerth, dass an den verschiedensten Punkten Deutschlands Fabriken im Bau begriffen sind, um das genannte Verfahren im grossen Massstabe einzuführen.

Es erscheint daher am Platze, auch die Fortschritte zu betrachten, welche die bisherige Darstellung der Soda und der damit zusammenhängenden Produkte in letzter Zeit erfahren hat.

Es gehören unter Anderem hierhin die Fortschritte in der Concentration der Schwefelsäure namentlich durch Einführung des Glover'schen Thurmes, ferner die verbesserten Constructionen der Schwefelkiesröstöfen, sowie die Benutzung der beim Zinkhüttenprocess aus

Blende entweichenden Röstgase zur Schwefelsäure-Fabrication. — Von allgemeinem Interesse ist die Umwälzung, welche sich in der Darstellung von Chlor theils vollzogen hat und theils noch vollzieht.

Wir kennen seit einigen Jahren zwei neue Verfahren der Chlorbereitung, welche das Gas wesentlich billiger liefern, als es nach der bisher üblichen Weise darzustellen war. Das eine Verfahren ist von Weldon, das andere von Deacon. Bekanntlich regenerirt Weldon aus der bei der gewöhnlichen Chlorbereitung abfliessenden Manganlauge mit Anwendung von Kalk und Luft den Braunstein wieder, während Deacon den Chlorwasserstoff mit Luft in Wasser und Chlor zerlegt. In England sind beide Verfahren vielfach in Anwendung; am meisten scheint sich aber dort der Weldon'sche Process einzubürgern. Es lässt sich das letztere Verfahren ohne besondere Schwierigkeiten und ohne besondere Beaufsichtigung ausführen, was in den in so grossem Massstabe betriebenen englischen Fabriken von hoher Wichtigkeit ist. Deacon's Process dagegen erfordert sehr sorgfältige Montirung, Instandhaltung und Führung der Apparate. Der nach Weldon dargestellte künstliche Braunstein soll so viel Kalk enthalten, dass der Salzsäure-Consum für Chlorkalk ein grösserer ist, als der bisher übliche. Dies ist in England kein grosser Nachtheil. Im Verhältniss zur colossalen Sodaproduction ist der Absatz an Salzsäure dort gering. In die Atmosphäre entweicht nach den Vorschriften des Alkali-Actes nur wenig Chlorwasserstoff, dagegen fliesst an manchen Punkten ein Theil der condensirten Salzsäure dem Meere zu. Es ist also dort ein grösserer Salzsäure-Verbrauch für die Einführung des Weldon'schen Verfahrens der Chlorkalk-Darstellung nicht hinderlich. Die deutschen und französischen Fabriken versorgen meist ein bestimmtes abgerundetes Terrain mit chemischen Produkten, die Lage ist für den Import von Materialien und den Export von fertigen Waaren nicht günstig, und ist durch die beschränkte Ausdehnung der Etablissements die Produktion von Salzsäure nicht zu gross. Jede Fabrik bringt Säure als solche in den Handel, jede hat durch mancherlei Fabrikationen Verwendung für die Salzsäure und würde also einen Mehrverbrauch beim Chlorkalk schwer zulassen können. Die Lage der continentalen chemischen Fabriken ist eben eine wesentlich andere, als die der englischen, und kann nicht jede Einrichtung und jede Methode, die dort üblich, hier nachgeahmt werden. Es haben sich vielleicht auch manche englische Fabrikanten zur Anlage von Weldon's Apparaten entschlossen, weil vor einigen Jahren Deacon's Verfahren weniger vollkommen war, als es jetzt ist. Der Chlorkalk war anfangs nicht stark genug und der Kohlenverbrauch hoch. Diese Uebelstände sollen sich inzwischen wesentlich geändert haben. Nach englischen Berichten hat der Chlorkalk 35 pCt. Chlor und der Brennmaterial-Consum beträgt pro 100 Chlorkalk 50 Steinkohlen.

Wie aus den Beschreibungen von Deacon's Verfahren hervorgeht, wird das Gemenge von Chlorwasserstoff und Luft, welches bei der Zersetzung von Kochsalz und Schwefelsäure aus den Sulfatöfen entweicht, in eisernen Röhren erhitzt und in einen eisernen Zersetzungsapparat geleitet. Dieser letztere ist mit Thonkugeln gefüllt, welche mit Kupfervitriol getränkt wurden. Bei Gegenwart von Kupfervitriol und einer Temperatur von 4—500° C. geht nun die Zersetzung des Chlorwasserstoffs vor sich. Eine vollständige Spaltung in Wasser und Chlor wird nicht erreicht, es tritt vielmehr aus dem Decompositions-Apparat ein Gemenge aus von Chlorwasserstoff, Wasser und Chlor (mit Luft und Stickstoff). Aus diesem Gemenge wird zuerst der Chlorwasserstoff in einer gewöhnlichen Anlage für Salzsäure-Condensation entfernt, dann das Gas in einem mit Coaks gefüllten Thurm, in welchem Schwefelsäure aufgegeben wird, getrocknet und endlich das Chlor in der gewöhnlichen Weise über Kalk geleitet.

Die detaillirten Studien und Untersuchungen, welche Deacon mit Dr. Hurter angestellt hat, sind in einer englischen Abhandlung (*On Deacon's Method of obtaining Chlorine, a lecture delivered to the fellows of the chemical society by Henry Deacon*) genau beschrieben und die Resultate für die Leitung des Betriebes sehr beachtenswerth. Ich gebe hier einige Mittheilungen aus der genannten Broschüre wieder, bei welcher ich die englischen Angaben der Temperatur nach Fahrenheit in Celsius übersetzte, das Verhältniss O zu HCl im Gasgemenge in Volumprocente HCl und *fluid grains per minute* in Metergeschwindigkeit der Gase per Secunde auf eine Temperatur von 0° reducirte. Besonders interessant sind die Resultate der Laboratoriumsversuche über den Einfluss, den die Temperatur, die Zusammensetzung der Gase und die Geschwindigkeit auf die Zersetzung von Chlorwasserstoff und Luft haben.

Um den Einfluss der Temperatur kennen zu lernen, hielt man bei verschiedenen Untersuchungen die Geschwindigkeit der Gase und den Gehalt an Chlorwasserstoff möglichst constant und gelangte zu den sub No. 73—77 (der englischen Broschüre) angeführten Resultaten:

No.	pCt. HCl im Gas- gemisch	Geschwindig- keit in Metern per Secunde	Tem- peratur in ° C.	pCt. zersetzer HCl.
72	35.7	0.0087	378	1.5
73	32.5	0.009	378	3.6
74	35.4	0.0104	457	28.1
75	36.9	0.0087	498	66.2
76	38.6	0.0095	511	66.1
77	40.6	0.0093	553	61.2

Liess man Geschwindigkeit und Temperatur constant und bestimmte die zersetzte Menge Chlorwasserstoff bei verschiedenen Ge-

halten der eintretenden Gase an HCl, so erhielt man die unter Nr. 119 mitgetheilten Zahlen:

No.	pCt. HCl.	Geschwindigkeit in Metern per Secunde	Tem- peratur in °C.	pCt. HCl.
119	41.9	0.0067	438	26.2
	30.0	0.0063	438	40.3
	22.0	0.0061	438	60.5
	21.5	0.006	438	62.0
	18.9	0.0065	438	69.1
	15.7	0.0062	438	83.8

Beobachtete man die Zersetzung von Chlorwasserstoff bei verschiedener Geschwindigkeit, möglichst constanter Temperatur und gleichmässiger Zusammensetzung der Gase, so ergeben sich die im Versuche No. 117 gefundenen Zahlen:

No.	pCt. HCl.	Geschwindigkeit		Tem- peratur in °C.	pCt. HCl zersetzt
117	HCl.	in Metern pr. Secunde	Verhältniss direct		
1	37.2	0.00073	1	438	42.9
2	36.0	0.00127	1.74	440.5	43.4
3	33.8	0.00265	3.63	406.6	28.4
4	40.4	0.0061	8.38	432	15.2
5	39.0	0.0093	13.2	438	16.0
6	40.2	0.038	52.4	438	7.2

Es stellte sich ferner durch Vergleiche heraus, dass schwefelsaures Kupferoxyd in Stücken und Thonkugeln, welche in Kupfervitriol getränkt waren, die gleichen Resultate geben. Die Zersetzung des Chlorwasserstoffs beruht also auf einer Oberflächenwirkung, und erzielt Deacon diese grosse Oberfläche durch Einfüllen von kleinen Thonkugeln ( $\frac{1}{2}$  Zoll englisch) in den Decompositions-Apparat. Es erscheinen diese Kugeln für die Praxis als ein geeignetes Füllmaterial, wenn die gewählte Form auch theoretisch für diesen Zweck den Fehler hat, von allen Körpern beim grössten Inhalte die kleinste Oberfläche zu besitzen. Hohle Cylinder und andere Formen wären daher theoretisch empfehlenswerthere Körper, jedoch bietet die Anfertigung des Füllmaterials und die gleichmässige Lagerung so viele Schwierigkeiten, dass man einstweilen nur Thonkugeln in der Praxis verwendet hat. Die Oberfläche kann auch durch Kugeln von kleinem Durchmesser schon recht gross werden, ohne die Passage der Gase zu hemmen, da ja beim Anfüllen eines Raumes der freibleibende Querschnitt derselbe ist, gleichgültig ob Kugeln vom grössten oder kleinsten Durchmesser als Füllmaterial benutzt wurden, nur müssen die Kugeln unter sich denselben Durchmesser haben.

Das nach Deacon erhaltene Chlor ist so verdünnt durch Stickstoff und Luft, dass zur vollständigen Absorption die mit Kalk bedeckten Flächenräume circa sechs Mal so gross genommen werden müssen, als bei der gewöhnlichen Chlorkalk-Fabrikation. Die Anlage des Deacon'schen Apparates ist hauptsächlich durch diese ausgedehnten Kammern kostspielig, dagegen ist der Arbeitslohn nicht erheblich, der Kohlenverbrauch mässig und der Verbrauch von Braunstein ganz beseitigt. Wie hoch die Anlagekosten sind, und welche Betriebsresultate in der Praxis erzielt werden, darüber kann ich erst später berichten. Der chemischen Fabrik „Rhenania“ scheint Deacon's Verfahren so vortheilhaft zu sein, dass in Stolberg die Apparate in der Anlage begriffen sind und in einigen Monaten in Betrieb kommen werden.

Inzwischen werden auch wohl über Weldon's Chlorkalkdarstellung Betriebs-Resultate publicirt werden und einen Vergleich der beiden Methoden ermöglichen.

Von ganz besonderem Vortheil für die Praxis ist der Umstand, dass bei Deacon's Verfahren ein Ventilator hinter den Kammern angebracht ist, welcher die Gase vom Sulfat-Ofen aus durch alle Apparate hindurch aspirirt. Aus keiner undichten Stelle strömt Chlorwasserstoff aus, überall zieht Luft ein, und gelangen also keine sauren Dämpfe in die Atmosphäre, keine schädlichen Lösungen in die Flüsse. Würde Salzsäure schlecht condensirt, so wäre die Folge, dass der Chlorkalk in den Kammern zersetzt und der eiserne Ventilator angegriffen würde. Der Fabrikant hat also das grösste Interesse, für eine gute Condensation zu sorgen, und mehr wie irgend welche gesetzliche Normativbestimmung ist Deacon's Chlorprocess geeignet, die schädlichen Einflüsse der Salzsäure vollständig zu beseitigen.

## 2. A. Michaelis: Ueber aromatische Phosphorverbindungen.

(Dritte Mittheilung.)

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Karlsruhe.)  
(Eingegangen am 22. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Hofmann.)

### Das Anilin der Phosphorreihe.

Nach der Darstellung des Phosphenylchlorids war es zunächst von Interesse, die Reduction desselben vorzunehmen, um so zu dem Phenylphosphin, dem Anilin der Phosphorreihe zu gelangen. Diese Reduction war schwieriger, als vorauszusehen war. Zunächst versuchte ich dieselbe durch nascirenden Wasserstoff auszuführen. Lässt man in ein stark Wasserstoff entwickelndes Gemisch von Zinkstaub und Salzsäure so Phosphenylchlorid eintropfen, dass dieses unterhalb