

Studien zur Darstellung von Chlordioxyd

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

Jean-Nicolas Campiche

dipl. ing.-chem.

von Zürich und Ste. Croix

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Korreferent: Herr Prof. Dr. G. Trümpler



ZÜRICH 1948

Dissertationsdruckerei AG. Gebr. Leemann & Co.

Zusammenfassung

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Chlordioxyds wurden anhand von Literaturangaben zusammengestellt und auf Grund statistischer Daten die virtuelle Normalentropie dieser Verbindung zu 65,96 cal/Grad/Mol berechnet.

Die bisher bekannten Darstellungsmethoden für Chlordioxyd wurden ausführlich beschrieben und untereinander verglichen, desgleichen die Analysenmethoden, die zur Erfassung der verschiedenen Reaktionsteilnehmer zur Anwendung gelangten.

In einer Reihe von Vorversuchen wurde die Darstellung von Chlordioxyd nach verschiedenen vorgeschlagenen Methoden geprüft. Die Totalsynthese aus Chlor und aktivem Sauerstoff ergab sehr ungünstige Resultate, ebenso die Verfahren, die auf der Umsetzung von Chlorat mit einem Schwermetallsalz niedriger Wertigkeitsstufe, das als Reduktionsmittel wirkt, basieren.

Eingehend wurde die Reduktion von Chlorat mit Salzsäure geprüft und vor allem der Einfluß der die Umsetzung beeinflussenden Faktoren, wie Konzentration der Säure, Verhältnis Säure zu Chlorat, Reaktionszeit, Reaktionstemperatur etc. untersucht, und die optimalen Bedingungen festgelegt. Insbesondere ist es wichtig, die Reaktion so zu leiten, daß unerwünschte Nebenreaktionen, welche die Bildung von gasförmigem Chlor verursachen, vermieden werden. Dies wurde vor allem dadurch erreicht, daß die Reaktionszeit nicht eine gewisse Grenze überschreitet, eine mittlere Reaktionstemperatur gewählt wird und die Säurekonzentration einen Maximalwert nicht übersteigt.

Vergleichende Versuche mit Kalium-, Natrium- und Magnesiumchlorat ergaben, daß mit Erdalkalichloraten sich günstigere Resultate erzielen lassen.

Die Untersuchungen, Chlordioxyd durch Umsetzung von Chlorat, Säure und einem Reduktionsmittel herzustellen, bestätigten im großen und ganzen die bisherigen bekannten Ergebnisse.

Für die Trennung des entstehenden Gasgemisches von Chlordioxyd und Chlor wurde ein Verfahren unter Verwendung von Calciumhydroxyd ausgearbeitet, das gestattet, das entstehende Chlor wieder in den Kreislauf zurückzuführen.

In einer Reihe mehr orientierender Versuche wurden die Methoden zur Herstellung von Alkalichloriten geprüft und gefunden, daß sich dafür am besten das Verfahren mit Wasserstoffsperoxyd eignet.