

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.

Leer - Vide - Empty

MEINEN LIEBEN ELTERN

Leer - Vide - Empty

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. A. GUYER,

möchte ich für seine wertvollen Anleitungen, sowie für sein reges Interesse, das er bei der Ausführung meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	9
A. Theoretischer Teil	11
I. Chemische und physikalische Eigenschaften von Chlordioxyd	11
1. Allgemeiner Überblick	11
2. Die Berechnung der Entropie aus statistischen Daten	14
II. Darstellungsmethoden für Chlordioxyd	19
1. Oxydationsverfahren	19
a) Totalsynthese aus Chlor und Sauerstoff	19
b) Aus Chlormonoxyd	20
c) Aus Chlorat über das ClO_4 -Radikal	20
d) Aus Chlor und aktivem Sauerstoff in Lösung	20
e) Aus Hypochlorit oder Chlorion	21
2. Reduktionsverfahren	24
a) Verfahren mit reduzierenden Säuren	26
b) Verfahren unter Anwendung von Säure und Reduktionsmittel	28
III. Die Darstellung von Chlordioxyd aus Natriumchlorit	30
1. Die Darstellung von Chlorit	30
2. Die Darstellung von Chlordioxyd aus Chlorit	32
Zusammenfassung	33
B. Experimenteller Teil	34
I. Analysenmethoden	34
1. Bestimmung von Chlordioxyd neben Chlor	34
2. Bestimmung von Chlorat neben Chlorid	38
3. Bestimmung von Chlorit und Chlorat neben Hypochlorit und Wasserstoffsperoxyd	39
II. Die Totalsynthese von Chlordioxyd aus Chlor und aktivem Sauerstoff in Lösung	39
1. Apparatur	39
2. Versuche	41

	Seite
III. Herstellung von Chlordioxyd durch Reduktion von Chlorat mit einem Reduktionsmittel	42
1. Mit mehrwertigen Metallsulfaten oder -chloriden	42
2. Mit Salzsäure	45
IV. Herstellung von Chlordioxyd durch Anwendung von Säure und Reduktionsmittel	63
1. Mit Salzsäure und Schwefeldioxyd	63
2. Mit Schwefelsäure und Schwefeldioxyd	64
V. Die Trennung von Chlordioxyd und Chlor	69
1. Physikalische Methoden	70
2. Chemische Methoden	70
VI. Die Reduktion von Chlordioxyd zu Chloritron mit verschiedenen Reduktionsmitteln	74
1. Naszierender Wasserstoff	75
2. Natriumsulfit	77
3. Manganoxydul	77
4. Kohlenstoff	78
Zusammenfassung	80

Einleitung

Auf Grund langjähriger Forschungen brachten die Mathieson Alkali Works ¹⁾ im Jahre 1940 erstmals Natriumchlorit unter dem Namen „Texton“ auf den Markt und leiteten damit die ausgedehnte Verwendung des schon seit 1815 bekannten Chlordioxyds in die Wege. Die Zersetzlichkeit und Explosivität dieses Gases hatten trotz seiner hervorragenden Oxydationseigenschaften lange Zeit eine technische Anwendung verhindert.

Im Natriumchlorit liegt heute ein Produkt vor, das neben sehr guter Lagerfähigkeit und Beständigkeit die Fähigkeit besitzt, sehr leicht Chlordioxyd zu entwickeln und damit auch eine genaue Dosierung zu ermöglichen. Der Gehalt an „Aktivem Chlor“ erreicht beim anhydrischen Salz den hohen Wert von 158%. Durch Säure- oder Chlor-Aktivierung wird aus festem oder gelöstem Natriumchlorit wieder Chlordioxyd entwickelt; es sind dies Methoden, welche die Grundlagen der verschiedenen daraus entwickelten Bleichverfahren bilden. Chlorit enthält Chlordioxyd in latenter Form; eine gesonderte Behandlung dieser beiden Produkte in der folgenden zusammenfassenden Beschreibung der Verwendungsmöglichkeiten erübrigt sich daher.

Chlordioxyd ist ein ausgezeichnetes Oxydationsmittel und greift die Cellulose selbst bei Kochtemperatur und in saurem Medium nicht an. Es bietet die Möglichkeit, Lignin aus Holz zu entfernen (Holzaufschluß) und ist für das Bleichen von Fasern ²⁾ aus nativer und umgewandelter Cellulose hervorragend geeignet. Schwächer als Hypochlorit und schneller, sowie stärker als Wasserstoffsperoxyd wirkend, besitzt Chlordioxyd die 2½-fache Oxyda-

¹⁾ Taylor, White, Vincent und Cunningham, Ind. Eng. Chem. **32**, 899 (1940); **34**, 782 (1942).

²⁾ Korte und Kaufmann, Melliand Textilb. **23**, 234 (1942).

tionskraft des Chlors, mit dem Vorteil, nicht zu hydrolisieren. Der Cellulose chemisch verwandte Stoffe, wie Stärke, Zucker usw., sind ebenfalls mit Erfolg gebleicht worden. In den letzten Jahren ist auch das Bleichen von Fett³⁾ versucht worden.

Die baktericide und fungicide Wirkung von Chlordioxyd ist neben den Anwendungsmöglichkeiten für die Unkrautvertilgung und Schädlingsbekämpfung vor allem in der Wasserveredlung⁴⁾ wertvoll, weil dieses Gas keine chlorierten Produkte ergibt und außerdem jeden Geruch und Geschmack durch Oxydation der phenolischen Gruppen vernichtet.

Die bisher üblichen Verfahren zur Wasserbehandlung mit Chlor wiesen immer noch große Nachteile auf: Eine sogenannte Vorchlorierung, d. h. vor dem Filtrieren, ist bei algenhaltigen Wässern nicht möglich, weil dadurch chlorierte Substanzen mit schlechtem Geschmack und Geruch entstehen. Die Nachchlorierung allein verursacht gerne Schwierigkeiten beim Filtrieren, wie Verstopfung durch die Algen. Weiterhin ist der gewünschte Chlorrest im gebrauchsfertigen Wasser nur schwer aufrecht zu erhalten, weil das Chlor mit gewissen Stoffen nur langsam reagiert.

Die alleinige Anwendung von Chlordioxyd in der Wasserveredlung ist aber unwirtschaftlich; man verfährt vorteilhaft in der Weise, daß man mit Chlor zur Desinfektion vorbehandelt, filtriert und erst im Klärbottich das Chlordioxyd zusetzt. Dadurch wird der Geruch und schlechte Geschmack zerstört und gleichzeitig der geforderte Chlorrest von 0,2 % beibehalten.

Während die rein laboratoriumsmäßige Darstellung von Chlordioxyd ausführlich beschrieben wurde, fehlen genauere Angaben, wie sie wohl für eine mehr technische Herstellung dieses wichtigen Zwischenproduktes für die Chloritfabrikation benötigt werden.

³⁾ Tuttle und Woodward, Chem. Trade J. 119, 14 (1946); *Soap & Sanitary Chem. Sept.* (1946).

⁴⁾ Vincent, MacMahon und Synan, Am. J. publ. Health 36, 1035 (1946); *Water Works Eng.* 48, 285 (1945).

A. Theoretischer Teil

I. Chemische und physikalische Eigenschaften von Chlordioxyd

1. Allgemeiner Überblick

Zum besseren Verständnis der Eigenschaften von Chlordioxyd sei eine allgemeine Betrachtung der Chloroxyde vorausgeschickt.

Die Chlorsauerstoffverbindungen sind nicht direkt, sondern nur mit Hilfe gekoppelter, endothermer Reaktionen darstellbar, weshalb auch diese Oxyde alle mehr oder weniger explosiv sind. Die sauerstoffreichsten sind die beständigsten, was auch aus der unten angeführten Tabelle 1 von *Goodeve* und *Richardson* ersichtlich ist, wenn man z. B. die Siedepunkte und Dampfdrucke betrachtet⁵⁾.

Tabelle 1. *Wichtige physikalische Eigenschaften der Chloroxyde*

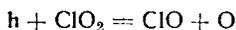
	Cl ₂ O	ClO ₂	Cl ₂ O ₆	Cl ₂ O ₇
Mol.-Gewicht	87	67,45	167	187
Schmelzpunkt °C	-116 ⁰	-59 ⁰	+3,5 ⁰	-91,5 ⁰
Siedepunkt °C	2 ⁰	11 ⁰	203 ⁰	80 ⁰
Dampfdruck 0 ⁰ mm Hg	699	490	0,31	23,7
Dichte	—	1,64	2,02	1,86
Zersetzungswärme Cal	-95	-23,5	—	-63,4
Bildungswärme Cal	-25,1	-23,4	—	—

Chlordioxyd nimmt insofern eine Mittelstellung ein, als bei der thermischen Zersetzung von Chlormonoxyd, die von *Beaver*

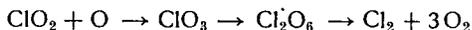
⁵⁾ Soc. 294 (1937).

und *Stieger*⁶⁾ untersucht wurde, auch Chlordioxyd auftritt, welches dann selbst unter Bildung von höheren Chloroxyden zerfällt. Die Übergänge der einzelnen Oxyde in höhere und schließlich der Zerfall unter Explosion sind komplizierte Kettenreaktionen⁷⁾ mit Induktionsperioden. Einzelne Reaktionen werden in der Übersicht der Chlordioxyddarstellungsmethoden angeführt und besprochen.

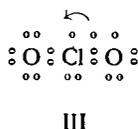
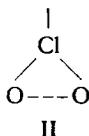
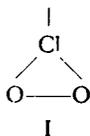
Finkelnburg und *Schumacher* haben eine der wichtigsten Eigenschaften dieses Gases, die photochemische Zersetzung⁸⁾, untersucht: Aus den spektroskopischen Daten konnte die sogenannte Prädissoziation abgeleitet werden, die sofort nach der Belichtung auftritt.



wobei h = Planck'sches Wirkungsquantum. Mit Sauerstoff reagiert Chlordioxyd über das Chlortrioxydradikal zu Dichlorhexoxyd, welches wie folgt zerfällt:



Auf Grund dieses Verhaltens wurden die Formeln I und II aufgestellt:



Später hat *Brockway*⁹⁾ die entsprechende Elektronenformel III eingeführt. Eine Unterteilung der Photodekomposition in nasse und trockene Reaktionen ist von *Spinks* und *Porter*¹⁰⁾ vorgeschlagen worden, führt aber prinzipiell zu denselben Ergebnissen. Sehr wichtig ist der thermische Zerfall von Chlordioxyd, der von *Schu-*

⁶⁾ Z. physikal. Ch. B. 12, 93 (1931).

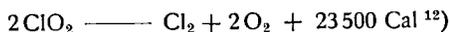
⁷⁾ Spinks, Am. Soc. 54, 1689 (1932).

⁸⁾ *Finkelnburg* und *Schumacher*, Z. physikal. Ch. Bodensteinbd. 704 (1931).

⁹⁾ Pr. Nation. Acad. U.S.A. 19, 303 (1933).

¹⁰⁾ Am. Soc. 56, 264 (1934).

macher und *Stieger*¹¹⁾ bei 35—50⁰ untersucht wurde. Hier tritt Induktionsperiode, Maximum der Zerfallsgeschwindigkeit und schließlich die Explosion ein. Der Zerfall verläuft ähnlich wie im Licht unter Bildung von Chloroxyd-Radikalen, die dann weiter zu Chlor und Sauerstoff zerfallen:



Booth und *Bowen*¹²⁾ stellten fest, daß trockenes Chlordioxyd in absoluter Dunkelheit hergestellt und mit dem gleichen Volumen Kohlendioxyd verdünnt, sich auch mehrere Stunden bei Temperaturen von 85⁰ nicht zersetzt. Belichtetes Chlordioxyd zeigt dagegen schon bei 51⁰ explosive Eigenschaften. Auf alle Fälle ist eine Verdünnung mit inerten Gasen die beste Sicherheitsmaßnahme gegen Explosionen. Mit Staub und Öl soll Chlordioxyd bei einem Partialdruck von 100 mm, durch elektrischen Funken schon bei 36 mm (20⁰) explodieren. Bei einem Gehalt von 45 % wirkt das Gas giftig¹⁾, während der Geruch schon bei 14 % auftritt¹⁾.

Eine Festlegung der oberen Explosionsgrenze ist in diesem Fall nicht möglich, weil die Ketten unter den genannten kritischen Drucken nicht anlaufen können, oder aber bei höheren Drucken sehr leicht angeregt werden und bis zur Explosion weiterreagieren.

Eigenartig ist das indifferente Verhalten von Chlordioxyd gegenüber Wasser; im Gegensatz zu Schwefeldioxyd und Stickstoffdioxyd löst sich Chlordioxyd undissoziiert in Wasser auf und läßt sich durch Luft wieder austreiben. *Bray*¹³⁾ hat dieses Verhalten durch das Verteilungsgesetz von Henry, *Schäfer*¹⁴⁾ durch das Spektrum bewiesen. In wässrigen Lösungen ist der Zerfall zu Chlorsäure und Salzsäure erst bei Belichtung und nach einiger Zeit zu beobachten.

Der Bau des Chlordioxydmoleküls zeigt auffallende Ähnlichkeit mit demjenigen des Schwefeldioxyds¹⁵⁾; nach *Bailey* und

11) Z. physikal. Ch. B. 7, 363 (1930).

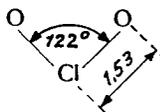
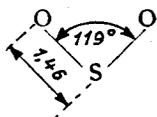
12) Soc. 127, 342, 510 (1925).

13) Z. physikal. Ch. 54, 463 (1906).

14) Z. El. Ch. 21, 188 (1915).

15) *Bailey* und *Cassie*, Nature 129, 652 (1932).

Cassie beträgt der Valenzwinkel 122° , während *Brockway*^{15a)} einen Wert von 137° vorschlägt.



Die Valenzwinkel und die Bindungsabstände sind also ähnlich, die Abstoßung der Sauerstoffatome mit $1,7 \cdot 10^5$ Dyn sogar gleich groß. Beide Moleküle haben eine nicht lokalisierte Eigenfunktion, Schwefeldioxyd hat zwei Elektronen mehr und ist daher stabil.

Merkwürdigerweise ist die Berechnung der Entropie für Chlordioxyd auf statistischem Wege noch nicht versucht worden, obwohl die notwendigen Daten vorliegen oder aus der Isosterie mit Schwefeldioxyd abgeleitet werden können. Im nächsten Kapitel wird eine solche Berechnung ausführlich erklärt und die Normalentropie für Chlordioxyd bestimmt.

2. Die Berechnung der Entropie aus statistischen Daten

Aus der kinetischen Gastheorie folgt, daß sich die innere Energie eines idealen Gases aus der Summe von Rotations-, Translations-, Schwingungs- und Anregungsenergie zusammensetzt. Unter der Voraussetzung, daß der elektronische Anteil (Anregungsenergie) bis auf den Grundzustand vernachlässigt wird, daß keine verschiedenen Molekülmodifikationen auftreten und der Rotationsanteil voll angeregt ist, lassen sich nach *Justi*¹⁶⁾ einfache Näherungsformeln aufstellen:

$$\text{Spezifische Wärme } C_v = C_{\text{trans.}} + C_{\text{rot.}} + C_{\text{osz.}}$$

Wenn ferner die Schwingungen als harmonisch angenommen werden und die Wechselwirkung zwischen den Schwingungen untereinander (Fermi-Entartung) und der Rotation nicht berücksichtigt wird, so kann man $C_{\text{osz.}}$ in Planck'sche Funktionen zerlegen:

^{15a)} *Brockway*, Rev. Mod. Phys. 8, 231 (1936).

¹⁶⁾ *Justi*, Spezifische Wärme technischer Gase (1938).

$$C_{\text{osz.}} = \frac{R \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1 \right)^2} = P \left(\frac{\Theta}{T} \right), \text{ wobei}$$

T = absolute Temperatur

e = Basis der natürlichen Logarithmen 2,718

R = Gaskonstante 1,986 cal/Grad

P = Planck'sche Funktion

Θ = Charakteristische Temperatur = $\frac{h \cdot c}{k} \nu = 1,438 \nu$

h = Planck'sche Konstante $6,61 \cdot 10^{-27}$ erg. s

k = Boltzmann Konstante $1,38 \cdot 10^{-16}$ erg.grad⁻¹

ν = Normalfrequenz cm⁻¹

c = Lichtgeschwindigkeit

Die Normalfrequenzen ν werden aus dem Bandenspektrum des betreffenden Gases entnommen und gestatten die Berechnung der charakteristischen Temperaturen für diese Grundschwingungen.

Für dreiatomige, nicht lineare Moleküle wird die spezifische Wärme nach folgender Formel dargestellt: (Typus SO₂ und ClO₂)

$$C_v = \frac{3R}{2} + \frac{3R}{2} + P_1 \left(\frac{\Theta}{T} \right) + P_2 \left(\frac{\Theta}{T} \right) + P_3 \left(\frac{\Theta}{T} \right)$$

Die Planck'schen Funktionen sind dabei so oft einzusetzen, als Freiheitsgrade q vorhanden sind. Für mehratomige Moleküle ist

$$q = 3N - 6,$$

wobei N = Zahl der Atome im Molekül.

Im vorliegenden Fall beträgt q = 3.

Durch die bekannte Integration der spezifischen Wärmen nach der Temperatur und unter Berücksichtigung der Trägheitsmomente erhält man nach *Justi*¹⁶⁾ eine allgemeine Formel für die absolute Entropie nichtlinearer Moleküle:

$$S = 4,573 \cdot 4 \log T + 1,5 \log M + 0,5 \log \bar{J} + \log \frac{Z_e \cdot Z_k \cdot n_j}{s} \\ + 265,35 + S_1 \left(\frac{\Theta_1}{T} \right) + S_2 \left(\frac{\Theta_2}{T} \right) + S_3 \left(\frac{\Theta_3}{T} \right),$$

wobei bedeuten:

- M = Molekulargewicht
 J = mittleres Trägheitsmoment
 Z_e = elektronische Zustandssumme
 Z_k = Kernspin Zustandssumme
 n_j = Zahl der Molekülmodifikationen
 s = Symmetriezahl
 S_{1,2,3} = S_s = Schwingungsentropie (siehe Formel)

$$S_s = R \left(1 + \frac{\Theta}{T} \right) \cdot e^{-\frac{\Theta}{T}}$$

Diese Schwingungsentropie entspricht der integrierten Plank'schen Funktion und kann, wenn die entsprechenden charakteristischen Temperaturen bekannt sind, direkt aus den Tabellen von *Justi*¹⁶⁾ auf S. 64 abgelesen werden.

*Kassel*¹⁷⁾ hat die allgemeine Entropieformel für die Berechnung der virtuellen Normalentropie¹⁸⁾ vereinfacht. Durch Bezugnahme auf das Temperaturniveau von 298° abs. wird das erste Glied 4 · log T konstant und zu 265,35 addiert.

$$S_{298^{\circ}} = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{1}{2} R \ln \bar{J} + R \ln \mu + S_1 \left(\frac{\Theta_1}{T} \right) + S_2 \left(\frac{\Theta_2}{T} \right) + S_3 \left(\frac{\Theta_3}{T} \right)$$

Die Zustandssumme Z_e und die Zahl n_j sind entsprechend der eingangs erwähnten Vereinfachung auf den Grundzustand = 1 und log 1 = 0. μ ist ein Korrekturfaktor oder die sogenannte Symmetriezahl s, welche auch in der allgemeinen Formel vor-

¹⁷⁾ Am. Soc. 55, 1351 (1933).

¹⁸⁾ Virtuell = Vernachlässigung des Kernspins.

kommt. *Ludloff*¹⁹⁾ nennt diesen Faktor $\frac{1}{\sigma^*}$, wobei sich σ^* aus dem Quotient $\frac{n!}{k}$ berechnet.

n = Anzahl aller Teilchen

k = Verhältnis aller Teilchen zu den möglichen internen Permutationen.

Für Moleküle vom Typus A_2X ist μ mit $\frac{1}{2}$ und σ^* mit 2 angegeben. Die Ableitung lautet:

$$n = 3; \quad n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 = 6$$

$$k = \frac{6}{2} = 3$$

*Cross*²⁰⁾ hat die Formel von *Kassel* verwendet, um die virtuelle Entropie von Schwefeldioxyd zu berechnen und dabei eine schöne Übereinstimmung mit der gemessenen Entropie erhalten. Im folgenden Abschnitt soll versucht werden, eine analoge Rechnung für Chlordioxyd durchzuführen. Leider ist eine Nachprüfung durch Vergleich mit einer kalorischen Messung nicht möglich, weil der letzteren bis heute große Schwierigkeiten im Wege stehen (Explosivität und Aggressivität des Chlordioxyds).

Wenn man für die Trägheitsmomente die drei von *Coon*²¹⁾ ermittelten Werte verwendet

$$J_1 = 14,77 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$$

$$J_2 = 95,20 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$$

$$J_3 = 110,00 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$$

und unter Beibehaltung von μ das Molekulargewicht von 67,45 in die Formel einsetzt, so erhält man ohne den Schwingungsanteil eine Normalentropie von 64,982 cal/Grad/Mol.

Für die Schwingungsanteile stehen die drei Normalfrequen-

¹⁹⁾ Z. Phys. 57, 227 (1929).

²⁰⁾ J. chem. Phys. 3, 821 (1935).

²¹⁾ J. chem. Phys. 14, 665 (1946).

zen von *Coon*²²⁾ zur Verfügung, aus denen sich die entsprechenden Θ -Werte errechnen:

$$\begin{array}{ll} \nu_1'' = 447 \text{ cm}^{-1} & \Theta_1 = 642,786 \\ \nu_2'' = 945 \text{ cm}^{-1} & \Theta_2 = 1558,910 \\ \nu_3'' = 1109 \text{ cm}^{-1} & \Theta_3 = 1594,742 \end{array}$$

Die drei Oberschwingungen

$$\nu_1' = 290 \quad \nu_2' = 708 \quad \nu_3' = 790$$

(die auch von *Coon*²²⁾ ermittelt wurden, können in erster Näherung vernachlässigt werden, weil nach *Zeise*²³⁾ erst Zustände mit einer Temperatur

$$T > \frac{\Theta_E}{4}$$

merklich in Rechnung zu stellen sind.

Die Summe der drei Schwingungsanteile ergibt 0,9805 und damit eine virtuelle Normalentropie von

$$\underline{65,96 \text{ cal/Grad/Mol}}$$

Es muß nochmals betont werden, daß die errechnete Entropie nur mit Näherungsformeln bestimmt wurde und keineswegs Anspruch auf Genauigkeit erhebt. Der Entropieanteil des Kernspins oder der Anregungsenergie dürfte aber kaum den Wert des Schwingungsanteils übersteigen, so daß mit einer Genauigkeit von ca. 1,5 % gerechnet werden darf.

Leider kann dieser Entropiewert für Chlordioxyd in dieser Arbeit nicht direkt verwendet werden, weil nur chemische Reaktionen studiert wurden, die in sehr konzentrierten Lösungen verlaufen und die betreffenden Aktivitätskoeffizienten noch nicht bekannt sind.

²²⁾ Phys. Rev. 58, 926 (1941).

²³⁾ Z. El. Ch. 30, 762, 769 (1933).

II. Darstellungsmethoden für Chlordioxyd

1. Oxydationsverfahren

Die Darstellungs- und Bildungsmethoden für Chlordioxyd können prinzipiell in solche der Oxydation und andere der Reduktion eingeteilt werden. Im ersten Fall gelangt man von Chlor oder dem nächst höheren Oxyd zu Chlordioxyd, in zweiten Fall rückläufig aus Chlorat durch Reduktion zur gewünschten Verbindung. Eine Zwischenstellung nimmt die technisch wichtige Zersetzung von Chlorit ein. Da aber Chlorit in jedem Fall aus Chlordioxyd dargestellt werden muß, sind diese Methoden in der folgenden Besprechung von untergeordnetem Interesse und werden deshalb im Kapitel „Chlorite“ besprochen.

Die in der nachfolgenden Zusammenstellung aufgeführten Darstellungsmethoden besitzen jedoch nur ein theoretisches Interesse und kommen für praktische Verfahren kaum in Frage.

a) Totalsynthese aus Chlor und Sauerstoff

Sehr verlockend ist die Totalsynthese aus Chlor und Sauerstoff in der Gasphase; die entsprechenden Versuche sind von *Schwab* und *Friess*²⁴⁾ mit der Feststellung ausgeführt worden, daß kein Chlordioxyd entsteht, weil Chlor und Sauerstoff nicht in meßbaren Mengen umgesetzt werden.

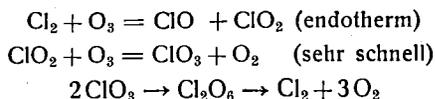
*Bodenstein*²⁵⁾ stellt in einer Arbeit über die photochemische Kinetik bei der Umsetzung zwischen Chlor und Sauerstoff fest, daß Chlordioxyd so instabil ist, daß seine Bildung weder durch eine Druckabnahme, noch durch ein Bandenspektrum nachgewiesen werden kann.

Bei der thermischen Reaktion zwischen Chlor und Ozon entsteht nach den Untersuchungen von *Bodenstein*, *Padelt* und *Schumacher*²⁶⁾ Chlordioxyd nur als Zwischenprodukt auf dem Wege zu höheren Chloroxyden:

²⁴⁾ Z. El. Ch. 39, 586 (1933).

²⁵⁾ Z. physikal. Ch. B. 20, 420 (1933).

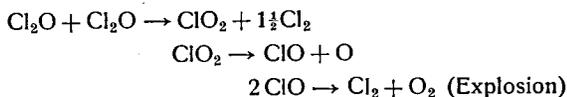
²⁶⁾ Z. physikal. Ch. B. 5, 209 (1929).



Dieser Reaktionsverlauf wurde auch später von *Goodeve* und *Todd*²⁷⁾ zur präparativen Darstellung von Dichlorhexoxyd ausgenutzt. Die Bildung von Dichlorheptoxyd durch photochemische Reaktion zwischen Chlor und Ozon wurde durch *Byrns* und *Rollefson*²⁸⁾ beschrieben.

b) Aus Chlormonoxyd

Nach *Dickinson*²⁹⁾ entsteht Chlordioxyd nur in photochemisch nachweisbaren Mengen bei der Belichtung von Chlormonoxyd in Tetrachlorkohlenstoff. *Beaver* und *Stieger*³⁰⁾ haben das Auftreten von Chlordioxyd bei der thermischen Zersetzung von Chlormonoxyd beobachtet:



c) Aus Chlor und aktivem Sauerstoff in Lösung

Die Oxydation von Chlor mit aktivem Sauerstoff in Lösung ist durch die *Deutsche Gold- & Silberscheideanstalt*³¹⁾ patentiert worden. Als Oxydationsmittel wurden Persäuren oder Peroxyde vorgeschlagen, die auch mit Silbersalz als Katalysator angewendet werden können.

d) Aus Chlorat über das ClO₄-Radikal

Eine überraschende Erscheinung ist die Bildung von Chlordioxyd bei der lange andauernden Elektrolyse von Perchlorat³²⁾.

²⁷⁾ Nature 132, 514 (1935).

²⁸⁾ Am. Soc. 56, 2245 (1934).

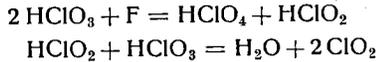
²⁹⁾ Am. Soc. 52, 4288 (1930).

³⁰⁾ Z. physikal. Ch. B. 12, 93 (1931).

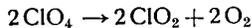
³¹⁾ Belg. P. 447 248 (1942).

³²⁾ Z. El. Ch. 43, 859 (1937).

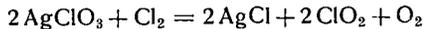
Eine theoretische Erklärung für diese Reaktion ist schon von *Bennet* und *Mack* ³³⁾ gegeben worden; die Chlorsäure soll in konzentrierter Form an der Anode entstehen und sich spontan zersetzen gemäß:



Erst *Grube* und *Meyer* ³²⁾ haben diese Oxydation an 11-normaler Perchlorsäure beobachten können und einige Bedingungen formuliert; die Stromausbeute soll nämlich für Chlordioxyd mit wachsender Stromdichte und Versuchsdauer zunehmen. Eine Wiederholung der Versuche in dieser Arbeit hat diese Angaben bestätigt. Unter sehr gefährlichen Bedingungen konnten Ausbeuten von 1,5 % erhalten werden.



Wahrscheinlich verläuft die gekoppelte Oxydation und Reduktion von Silberchlorat ³⁴⁾ durch Chlor bei 90° auch über diese letztgenannte Gleichung. Die Bruttogleichung lautet:



Das sehr leicht zersetzliche Silberchlorat (Bildungswärme = 1,6 Cal) wird zuerst zum Perchloratradikal oxydiert, welches sich seinerseits zu Chlordioxyd umsetzt.

e) Aus Hypochlorit oder Chlorion

Als technisches Verfahren wäre die direkte Oxydation von Chlorid oder Hypochlorit sehr interessant, weil aus Chlorit sehr leicht Chlordioxyd gewonnen werden kann. Seit vielen Jahren wird immer wieder festgestellt ^{35), 36)}, daß sich beim Aufbewahren von Hypochloritlösungen, d. h. der sog. Bleichlaugen etwas Natriumchlorit bildet. Es könnte demnach die Möglichkeit bestehen,

³³⁾ Trans. am. Soc. 29, 323 (1916).

³⁴⁾ Soc. 128, 925 (1926).

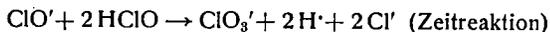
³⁵⁾ *Kolthoff*, R., 41, 740 (1922).

³⁶⁾ Z. El. Ch. 23, 137 (1917).

daß sich schon bei der Darstellung von Hypochlorit aus Chlor und Alkali chlorigsaures Salz bildet. Förster³⁶⁾ schließt aus seinen Untersuchungen über die Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat, daß beim Einleiten von Chlor in die Alkalilösung unter allen Umständen nur Hypochlorit auftritt:



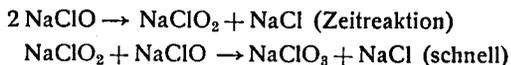
Erst mit einem Überschuß an freiem Chlor tritt Chloratbildung nach folgender Gleichung ein:



Die Konzentration der unterchlorigen Säure bleibt konstant, weil sie ständig regeneriert wird gemäß:



Aus den Zeitgesetzen dieser Vorgänge hat der erwähnte Autor auf das Vorhandensein der Chloritstufe geschlossen und schlägt für den Reaktionsverlauf folgende Zwischengleichungen vor:



Eine Selbstzersetzung von Chlorit ist nach den Untersuchungen der Mathieson Alkali Works nicht möglich¹⁾. In saurer Lösung ist eine andere Gleichung gültig:

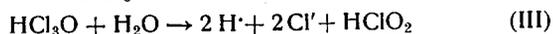


Da aber Chlordioxyd bei der Chloratbildung in angesauerter Lösung nie beobachtet wurde, tritt die Chloritstufe in saurer Lösung gar nicht auf.

Zu einer endgültigen theoretischen Erklärung des Problems der Chloritstufe gelangte erst *Skrabal*³⁷⁾, welcher eine allgemeine Geschwindigkeitsgleichung für Halogenbleichlaugen formuliert und im Jahre 1941 bewiesen hat, daß sie auch für Chlor

³⁷⁾ Z. El. Ch. 40, 232 (1934).

Gültigkeit besitzt³⁸⁾. Es würde zu weit führen, die vollständigen Gleichungen von *Skrabal* zu zitieren. In dieser Arbeit wird daher nur das einfachste Schema³⁹⁾ mit den zwei wichtigsten Grenzzeitgesetzen angeführt.



Nach der Theorie des Zeitgesetzwechsels tritt der eine oder andere Reaktionsweg ausschließlich in Erscheinung. Wenn (H') und (Cl') sehr klein sind und damit die Reaktion (III) zeitbestimmend wird, so erhält man:

$$-\frac{d(\text{HClO})}{dt} = k_2 (\text{H}') (\text{Cl}') (\text{HClO})^2$$

Also gerade bei niedrigen (H')- und (Cl')-Werten ist die Geschwindigkeit proportional ihren Konzentrationen. Ist aber (HClO) klein und der Wert für (H') und (Cl') groß, so liegt (III) nur im vorgelagerten Gleichgewicht; somit wird die Reaktion (V) zeitbestimmend. Die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung geht in das Grenzgesetz von *Förster*⁴⁰⁾ über:

$$-\frac{d(\text{HClO})}{dt} = k_1 \frac{(\text{HClO})^3}{(\text{H}')}$$

Auf Grund dieser theoretischen Abhandlungen kann das sehr wichtige Problem des Auftretens der Chloritstufe in der Kochsalzelektrolyse erklärt werden. *Carlson* und *Gelhaar*⁴¹⁾ haben Chlorit in elektrolytisch dargestellten Chloratlösungen entdeckt und damit

³⁸⁾ M. 73, 269 (1941).

³⁹⁾ *Schwab*, Handbuch der Katalyse, S. 21, Bd. II (1940).

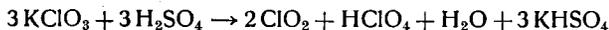
⁴⁰⁾ J. pr. 59, 53 (1899).

⁴¹⁾ Ch. Z. 32, 604, 633 (1908).

die berechnete Frage aufgeworfen, ob das labile Salz schon bei der Elektrolyse auftritt. Förster³⁶⁾ hat diese Behauptungen widerlegt und entsprechende Elektrolyseversuche ausgeführt. Aus seinen gemachten Erfahrungen geht hervor, daß die Chloritstufe nur bei alkalischen Chloridlösungen erwartet werden kann. Die Elektrolyse wurde daher mit einer Lösung von 0,3 n Alkali, 25 % Kochsalzgehalt und einer Platinanode bei 10⁰ ausgeführt. Die Temperatur wurde absichtlich tief gewählt, um jede Chloratbildung zu vermeiden. Es ließ sich kein Chlorit nachweisen, im Gegenteil, chlorigsaurer Salz verschwand durch anodische Oxydation restlos, wenn es dem Kochsalz zugesetzt wurde.

2. Reduktionsverfahren

Im vorausgehenden Kapitel konnte gezeigt werden, daß sich keine der Oxydationsmethoden für eine technische Darstellung von Chlordioxyd eignet. Da für eine einfache Chloritherstellung nur reines Chlordioxyd verwendet werden kann, basieren die technischen Reduktionsmethoden auf der Zersetzung von Chlorat mit mittelstarker Schwefelsäure. Mit 10-prozentiger Schwefelsäure reagieren die üblichen Alkali- oder Erdalkalichlorate überhaupt nicht, mit 96-proz. Schwefelsäure entsteht nach den Versuchen von *Lehner, Stone* und *Skinner*⁴²⁾ Perchlorat in einer Ausbeute von 11 %. *Ferran*⁴³⁾ hat dazu folgende Reaktionsgleichung formuliert:



und damit festgestellt, daß im besten Fall nur $\frac{2}{3}$ des Chlorates in Chlordioxyd übergeführt werden können. Außerdem verläuft diese Reaktion auch unter Kühlung noch stürmisch und ist somit schwer regulierbar, was die Explosionsgefahr beträchtlich erhöht. Schon *Cohn*⁴⁴⁾ hat dem Chlorat Sand beigemischt, um die Re-

⁴²⁾ Am. Soc. 44, 143 (1922).

⁴³⁾ Ouim. Ind. 6, 219 (1929); C. Abstr. 24, 4590 (1930).

⁴⁴⁾ J. pr. 83, 54 (1861).

aktion ruhiger ablaufen zu lassen, und später haben *Bodenstein*, *Hartek* und *Padelt*⁴⁵⁾ diese Methode ebenfalls angewandt. *Becher*⁴⁶⁾ stellte fest, daß unterhalb 65° keine Explosion eintritt, wenn die lokalen Überhitzungen durch Beimischen von Wasser oder anderen Flüssigkeiten mit indifferenten anorganischen Stoffen vermieden werden. Das Gemisch soll eine feste trockene Masse bilden, worauf man dieselbe in Form von Stücken der Einwirkung von Schwefelsäure aussetzt. Auf diese Weise sollen Ausbeuten von 94—96 % erhalten werden, wobei jedoch das Endgas ca. 5 % Chlor enthält. Nach der zweiten Patentschrift von *Becher* soll es möglich sein, Chlordioxyd kontinuierlich darzustellen, wenn man stets nur kleine Mengen Chlorat in einem großen Säurekreislauf zur Einwirkung kommen läßt. Im Jahre 1938 hat *Roessler*⁴⁷⁾ die Anwendung von 70—90-proz. Schwefelsäure patentiert zusammen mit der Beimischung von indifferenten Stoffen (Gips) zur Vermeidung von Überhitzungen.

Zu neuen Gesichtspunkten gelangt man, wenn man die entsprechende Reaktionsgleichung formuliert;



oder anders geschrieben:



Es ist daraus ersichtlich, daß die Säure erst zur Zersetzung und dann zur Neutralisation des intermediär gebildeten Oxydes benötigt wird. Es könnten also auch andere Säuren angewandt werden, vor allem solche, welche selbst unter Sauerstoffaufnahme reduzierend wirken, oder aber beliebige Säuren unter Zugabe eines passenden Reduktionsmittels. Die Reduktionsverfahren lassen sich daher einteilen in solche, welche reduzierende Säuren und in solche, die eine Kombination von Säure und Reduktionsmittel anwenden.

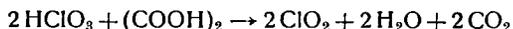
⁴⁵⁾ Z. anorg. Ch. 147, 233 (1925).

⁴⁶⁾ D.R.P. 517 755 (1931); D.R.P. 538 284 (1931).

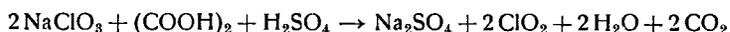
⁴⁷⁾ D.R.P. 669 383 (1938).

a) Verfahren mit reduzierenden Säuren

Calvert und *Davies* ⁴⁸⁾ haben erstmals Oxalsäure mit Chlorat gemischt und bei 70° eine gute Chlordioxydentwicklung erhalten. *Bray* ¹³⁾ hat diese Methode verbessert; er verwendet allerdings noch den vierfachen Überschuß an Oxalsäure und erhält 83 % Ausbeute an Chlordioxyd. Die Reaktionsgleichung lautet ⁴⁹⁾:



Wirtschaftlicher ist die Mitverwendung der bereits besprochenen Schwefelsäure ⁵⁰⁾, eine Methode, welche durch *Schmidt* und *Geisler* ⁵¹⁾ eingeführt wurde und noch heute für die präparative Darstellung von Chlordioxyd Bedeutung hat. Die genaue Anwendung des Reduktionsmittels wurde im Jahre 1923 von der *Köln-Rottweil A.G.* ⁵²⁾ patentiert:



Die Dosierung von Säure und Reduktionsmittel erfolgt nach der angeführten Gleichung. Dieses Patent ist die Verwirklichung der in der Einleitung dieses Kapitels aufgestellten Theorie. Gleichzeitig wird auch die Verwendung eines anderen Reduktionsmittels, wie z. B. Ameisensäure erwähnt, eine Methode, die von *Hofmann* und *Schumpelt* ⁵³⁾ ausgearbeitet wurde. Sie lassen 50 Mol 85-proz. Ameisensäure auf 1 Mol Chlorat einwirken und erhalten Chlordioxyd mit 46 % Ausbeute.

Obwohl die erwähnten Darstellungsmethoden chlorfreie Chlordioxyd in guter Ausbeute liefern, sind sie wegen der Kohlendioxydentwicklung für die technische Chloritfabrikation unbrauchbar und außerdem viel zu teuer.

Ein sehr gutes Bild über die Einwirkung verschiedener Säuren auf Chlorat gibt die bereits erwähnte Arbeit von *Lehner, Stone*

⁴⁸⁾ Quart. J. chem. Soc. 11, 193 (1859).

⁴⁹⁾ *Schmidt* und *Geisler*, B. 54, 1860 (1921).

⁵⁰⁾ *Schacherl*, A. 206, 75 (1861).

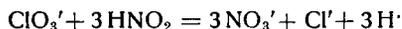
⁵¹⁾ B. 56, 25 (1923).

⁵²⁾ F. P. 558 769 (1924); F. P. 806 187 (1934).

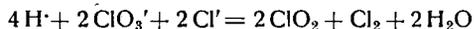
⁵³⁾ B. 48, 816 (1914).

und *Skinner*⁴²⁾. Trotzdem die Verfasser eigentlich die Perchloratbildung untersuchten, stellten sie fest, daß konzentrierte Weinsäure, Milchsäure, Essigsäure, Arsensäure, Perschwefelsäure und Permangansäure das Chlorat auch beim Kochen nicht angreifen. Entstehendes Chlordioxyd hätte den Autoren sofort durch Gelbfärbung auffallen müssen. Andererseits bemerkten die Verfasser sehr richtig, daß die reduzierenden Säuren wie Ameisensäure, Trichloressigsäure, Flußsäure und Salzsäure die Chlorate ohne Perchloratbildung (also Chlordioxydbildung) zersetzen. Die Wasserstoffionenkonzentration der verschiedenen Säuren soll keinen Hinweis auf das chemische Verhalten geben. Salpeter-, Phosphor- und Chromsäure reagieren erst bei Kochtemperatur mit Chlorat unter Perchloratbildung und sind daher für die Chlordioxyddarstellung unbrauchbar. In den angeführten Versuchen ist nur die phosphorige Säure nicht erwähnt worden, welche dank ihrer reduzierenden Eigenschaften bei erhöhter Temperatur und in konzentrierten Lösungen auch Chlordioxyd entwickelt.

Von den anderen reduzierenden und leicht zugänglichen Säuren eignen sich zur Chloratzersetzung nur noch solche der anorganischen Reihe, liefern aber dann nur Chlorid. *Kubina*⁵⁴⁾ hat die Reduktion von Chlorat mit arseniger Säure untersucht und kein Chloritron gefunden. Die Verwendung von salpetriger Säure gibt nach *Kurtenacker*⁵⁵⁾ auch nur Chloridion:



Unter den reduzierenden Säuren ist die Salzsäure die wirtschaftlichste und die einzige, die bei niederen Temperaturen (20⁰ bis 60⁰) reagiert, bei welchen noch keine Explosionsgefahr zu befürchten ist. Nachteilig ist die unvermeidliche Entwicklung von Chlor, wie aus der Reaktionsgleichung, die von *Luther* und *Mac Dougall* aufgestellt wurde, leicht ersichtlich ist⁵⁶⁾:



⁵⁴⁾ M. 43, 440 (1922).

⁵⁵⁾ M. 41, 91 (1920).

⁵⁶⁾ Z. physikal. Ch. 62, 199 (1908).

*Cunningham*⁵⁷⁾ hat ein erstes Patent dieser Art auf die Zersetzung von Magnesiumchlorat genommen, während *Vincent*⁵⁸⁾ genauere Vorschriften zur großtechnischen Darstellung von Chlordioxyd aus Calciumchlorat veröffentlicht hat:



Bei Einhaltung eines Verhältnisses Salzsäure zu Chlorat (als ClO_3') von mindestens 2:1 soll bei 20—30° bis zu 78,4 % des Chlorates zersetzt werden. Auf die Brauchbarkeit dieser Vorschriften wird bei den experimentellen Untersuchungen näher eingegangen.

Eine Apparatur zur Reduktion von Natriumchlorat unter ungefährlichen Bedingungen beschreibt *Evans*⁵⁹⁾, die sich auch dazu eignet, wenn man die Salzsäure scheinbar durch Schwefelsäure ersetzt. Aus Sicherheitsgründen muß nämlich Chlorid beigemischt werden, welches dann seinerseits die entsprechende Salzsäure entwickelt.

b) Verfahren unter Anwendung von Säure und Reduktionsmittel

Molekularer Wasserstoff hat auf die Chlorate keine Wirkung⁶⁰⁾, und naszierender Wasserstoff führt in saurer Lösung zur vollständigen Chloridbildung. *Hendrixson*⁶¹⁾ erwähnt ausdrücklich, daß kein Chlordioxyd oder Chloritium entsteht.

Eine interessante Ausnahme bildet das Eisen, das nach den Versuchen von *Enfield*⁶²⁾ in der Kombination mit Säure auch nur Chlorid liefert, nach neueren Versuchen von *Herschkwitsch*⁶³⁾

⁵⁷⁾ U.S.P. 2 008 388 (1935); C. II 2861.

⁵⁸⁾ U.S.P. 2 078 045 (1937); C. II 1639; E. P. 495 367 (1938); F.P. 833 118 (1938); D.R.P. 667 790 (1939).

⁵⁹⁾ EP. 510 678 (1939); E.P. 541 754) und 563 940 (1940); E.P. 546 282 (1942); E.P. 553 633 (1946).

⁶⁰⁾ Monit. scient 20, 834 (1878).

⁶¹⁾ Am. Soc. 26, 751 (1904).

⁶²⁾ Am. Soc. 97, 2456 (1910).

⁶³⁾ Z. anorg. Ch. 125, 147 (1923).

aber ohne Säure in feuchter konzentrierter Form Chlordioxyd entwickelt. Beispielsweise wird eine Mischung von 5 g Chlorat mit 10 g feuchtem Ferrosulfat zur Reaktion gebracht, wobei sich über Ferrisulfat und Ferrichlorid Salzsäure bildet, welche dann ihrerseits wieder die eigentliche Chlordioxydbildung bewirkt. Es ist dies eine Darstellungsmethode, die auch patentiert wurde⁶⁴). *Herschkowitsch* hat durch Versuche bewiesen, daß Ferrichlorid mit Chlorat bei erhöhter Temperatur tatsächlich Chlordioxyd entwickelt. Es ist dies jedoch kein katalytischer Vorgang, wobei das Eisen als Kontakt wirkt, sondern die Reaktion beruht auf der entstehenden Salzsäure.

Mangansalze werden durch mit Osmium aktivierte Chloratlösung in saurer Lösung zu höheren Manganoxiden umgewandelt; die Reduktion führt aber ohne vorübergehende Bildung von Chloritium direkt zu Chlorid⁶⁵). Das Mangan-II-III-Gleichgewicht beeinflusst in saurer Lösung nur die Chlorbildung katalytisch⁶⁶). Trotzdem zeigt das Mangan dieselbe überraschende Eigenschaft wie das Eisen, bei erhöhter Temperatur ohne Säurezusatz hydrolytisch Salzsäure abzuspalten, welche dann zur Chlordioxydentwicklung führt⁶⁷).

Die Anwendung von organischen Reduktionsmitteln wie Zucker, Holz, Stärke usw. ist schon von der *Köln-Rottweil A.G.*⁵²) vorgeschlagen worden. Diese Stoffe verkleinern aber die Ausbeute, erhöhen die Explosionsgefahr und liefern ein mit Kohlendioxyd verunreinigtes Gas.

*Ferran*⁴³) hat die Beobachtung gemacht, daß beim Mischen von Natriumbisulfit mit Chlorat plötzliche Erwärmung und Entwicklung von Chlordioxyd einsetzt. Offenbar ist dieser Vorgang auch durch intermediäre Salzsäurebildung zu erklären, welche Schwefeldioxydbildung veranlassen mag und mit diesem zu neuen Reduktionswirkungen führt. Diese Vermutung wurde durch die Angaben von *Cunningham*⁶⁸) bestätigt, nach welchen, wie auch

⁶⁴) Persson, U.S.P. 2 376 935 (1944).

⁶⁵) *Hofmann*, B. 46, 1644 (1913).

⁶⁶) *Olson*, Am. Soc. 42, 896 (1920).

⁶⁷) *Cunningham*, U.S.P. 2 172 434 (1939).

⁶⁸) *Cunningham*, U.S.P. 2 089 913 (1937).

im experimentellen Teil dieser Arbeit gezeigt werden wird, tatsächlich aus Salzsäure, Schwefeldioxyd und Chlorat Chlordioxyd dargestellt werden kann. Da die Reaktion schon bei Zimmertemperatur verläuft, ist sie im Gegensatz zu den besprochenen Verfahren mit anderen Reduktionsmitteln auch explosionsicher.

Die einwandfreiste und wahrscheinlich auch wirtschaftlichste Methode zur Darstellung von Chlordioxyd mit einer Ausbeute von 90% und maximal 5% Chlorgehalt ist von *Holst*⁶⁹⁾ ausgearbeitet worden. Dabei wird der bis zu 10 Vol. % Schwefeldioxyd enthaltende Luftstrom durch eine Flüssigkeitssäule von 3—4 Mol Natriumchlorat und 7—8 Äquivalente Schwefelsäure geführt. Es tritt keine oder nur geringe Reduktion zu unterchloriger Säure auf, welche dann zu Salzsäure- und Chlorbildung führen würde. In einer sehr schönen Arbeit hat *Holst* bewiesen⁷⁰⁾, warum die beste Chlordioxydausbeute in konzentrierten Lösungen erhalten wird. Der Verfasser hat auch die Dissoziationsverhältnisse von Chlor-, Salz- und Schwefelsäure studiert und die Kinetik für die Chlordioxydbildungsgeschwindigkeit abgeleitet⁷¹⁾.

III. Die Darstellung von Chlordioxyd aus Natriumchlorit

1. Die Darstellung von Chlorit

Chlordioxyd ist das Zwischenprodukt für die Herstellung aller Chlorite, da, wie noch gezeigt werden soll, eine direkte Darstellung von Chlorition nicht möglich ist. Bei den Oxydationsverfahren tritt die Chloritstufe wohl in alternden Hypochloritlösungen auf, ist aber nicht in größeren Mengen und vor allem nicht in der Chloratelektrolyse darstellbar. Die Reduktionsverfahren verlaufen alle in saurem Medium, in welchem die Chloritionen nicht beständig sind.

⁶⁹⁾ U.S.P. 2 373 830 (1945).

⁷⁰⁾ Svensk. kem. Tidskr. 56, 369 (1944); Chem. Abstr. 3069 (1946).

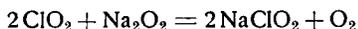
⁷¹⁾ Svensk Papperstidning 47, 537 (1944).

*Millon*⁷²⁾ hat im Jahre 1843 erstmals Chlordioxyd mit Natronlauge umgesetzt:



Diese Reaktion ist auch von *Bray*¹³⁾ und von *Levi* und *Bruni*⁷³⁾ beschrieben worden, bei welcher die Hälfte an Chlordioxyd durch Chloratbildung verloren geht und die außerdem sehr langsam verläuft.

Reines Natriumchlorit wurde erstmals von *Reychler*⁷⁴⁾ dargestellt:



Auch diese Methode ist von *Levi* und *Bruni*⁷⁵⁾ näher untersucht worden, wobei sie feststellten, daß nur mit einem Zusatz von 30-proz. Wasserstoffsperoxyd reines Natriumchlorit erhalten werden kann. Dagegen wird die doppelte Umsetzung aus Bariumchlorit und Natriumsulfat empfohlen. Schon *Förster* und *Dolch*⁷⁶⁾ haben diese Konversion beschrieben, bei der man eine gesättigte wässrige Lösung von Chlordioxyd mit einem Überschuß von Bariumsuperoxydhydrat schüttelt bis sie farb- und geruchlos ist.



An dieser Stelle soll auch erwähnt werden, daß sich vor allem *Levi* und seine Mitarbeiter (*Mailand*) große Verdienste bei der Erforschung der Chlorite erworben haben. Von der großen Anzahl Publikationen ist die Tabelle der disponiblen Chlorite von *Levi* und *Cipollone*⁷⁷⁾ sehr aufschlußreich.

Als Handelsprodukt eignet sich nur das Natriumchlorit in der anhydrischen Form mit einem „Aktiv-Chlor“-Gehalt von 158%. Das Produkt ist vorzüglich wasserlöslich, etwa in derselben Größenordnung wie Chlorat. Das Faßprodukt hat einen Titer von

⁷²⁾ A. 46, 281 (1843).

⁷³⁾ G. 45, 165 (1915).

⁷⁴⁾ Bl. (3) 25, 659 (1901).

⁷⁵⁾ G. 52, I, 207, 417 (1922); Atti Linc. (5) 31, I, 212 (1922).

⁷⁶⁾ Z. El. Ch. 23, 137 (1917).

⁷⁷⁾ G. 53, 200, 245, 522 (1923).

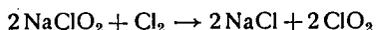
82,4 % mit Verunreinigungen von Kochsalz, Natronlauge und Wasser. Das trockene Salz ist in seiner Handhabung so gefährlich wie Chlorat.

Durch die Verwendung von Natriumsuperoxyd, welches sich mit Wasser in Natronlauge und Wasserstoffsperoxyd zersetzt, sind von *Reychler*⁷⁴⁾ die Grundlagen für die modernen Darstellungsmethoden gegeben worden. Damit kann ganz allgemein gesagt werden, daß zur Chloritfabrikation Natronlauge und ein Reduktionsmittel notwendig sind. Diese Methode ist daher auch in allen Abwandlungen und Kombinationen patentiert worden und soll den Gegenstand einer eingehenden Besprechung im praktischen Teil dieser Arbeit bilden.

2. Die Darstellung von Chlordioxyd aus Chlorit

Die Mathieson Alkali Works haben Natriumchlorit erstmals technisch dargestellt, unter dem Namen „Texton“ in den Handel gebracht und damit die ungefährliche und genaue Dosierung von Chlordioxyd ermöglicht, was eine vielseitige Anwendung erlaubt. Durch Säure- oder Chlor-Aktivierung kann nämlich aus festem oder gelöstem Natriumchlorit wieder reines Chlordioxyd freigesetzt werden. Im Gegensatz zur eigentlichen Chloritdarstellung ist diese sekundäre Chlordioxydentwicklung ausführlich wissenschaftlich studiert worden.

*Levi*⁷⁸⁾ hat die Oxydation von chloriger Säure mit Halogen beschrieben. Später hat *Cunningham*⁷⁹⁾ die Verwendung von Natriumchlorit vorgeschlagen, das in wässriger Lösung mit Chlor in stöchiometrischen Verhältnissen umgesetzt wird:



In den gleichen Jahren folgen weitere Anmeldungen des Verfahrens durch *Mellersh*⁸⁰⁾ und *Logan*⁸¹⁾. Die industrielle Erzeu-

⁷⁸⁾ G. 65, 1138 (1935).

⁷⁹⁾ U.S.P. 2 043 284 (1936); D.R.P. 663 709; Aust. P. 100 368 (1937).

⁸⁰⁾ B. P. 456 569 (1937).

⁸¹⁾ U.S.P. 2 131 447 (1938).

gung wurde aber erst im Jahre 1944 von *Woodward* und *Vincent*⁸²⁾ eingehend beschrieben. Für die Darstellung im Laboratorium aus festem Natriumchlorit lassen sich die Angaben von *Hutchinson* und *Derby*⁸³⁾ gut verwenden.

Interessant ist der Vorschlag von *Hampel* und *Taylor*⁸⁴⁾, Chlordioxyd aus Chlorit und Persulfat oder Aldehyd darzustellen oder derjenige von *Hutchinson*⁸⁵⁾, Natriumchlorit mit Kohlendioxyd zu Chlordioxyd zu versetzen.

Zusammenfassung

Aus den bisherigen Ausführungen geht hervor, daß größere Mengen von Chlordioxyd zweckmäßigerweise durch Reduktion von Chlorat mit Säure hergestellt werden können.

Die aufbauenden Oxydationsmethoden in der Gasphase und in Lösung sind nur von theoretischem Interesse; die elektrolytische Oxydation von Chloridion führt direkt zur Chloratbildung.

Unter den reduzierenden Säuren reagiert nur die Salzsäure bei Temperaturen unter 60° mit dem Chlorat und eignet sich daher gut zur ungefährlichen technischen Herstellung von Chlordioxyd. Als Reduktionsmittel wird am besten Schwefeldioxyd zusammen mit Schwefelsäure angewendet und liefert dann ein Gas mit einem Chlorgehalt von maximal 5 %.

Es sind vor allem in der Frage der Säurereduktion von Chlorat noch einige Punkte ungeklärt; die Schwefelsäurereaktion ist eingehend studiert worden, während bei der Zersetzung durch Salzsäure bisher nur die Kinetik behandelt wurde.

Die technisch interessante Chloritgewinnung durch Einleiten von Chlordioxyd in Natronlauge und ein Reduktionsmittel ist bisher nur in Patentschriften beschrieben worden und bedarf einer eingehenden Untersuchung.

⁸²⁾ Trans. Am. Inst. Chem. Eng. 40, 271 (1944); U.S.P. 2 388 202 (1946); Chem. Eng. News 22, 1092 (1944); Chem. Industries 55, 58 (1944).

⁸³⁾ Ind. Eng. Chem. 37, 813 (1945); U.S.P. 2 309 457 (1945).

⁸⁴⁾ U.S.P. 2 323 593, 2 323 594 (1945); B.P. 561 229 (1945).

⁸⁵⁾ U.S.P. 2 394 064 (1946).

B. Experimenteller Teil

I. Analysenmethoden

Bei der Darstellung von Chlordioxyd treten in der Regel zahlreiche Oxydationsprodukte des Chlors auf, die nebeneinander bestimmt werden müssen. Am meisten Schwierigkeiten bereitet die quantitative Bestimmung von Chlordioxyd neben Chlor oder auch von Chloritron neben Chlorion.

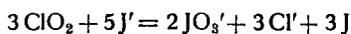
1. Bestimmung von Chlordioxyd neben Chlor

Die Chlorentwicklung läßt sich selbst bei den besten Chlordioxyddarstellungsmethoden nicht vermeiden und beträgt bei der Methode von *Holst* z. B. 5 % der gesamten Gasmenge. Meistens werden die Gase mit Luft aus den Lösungen ausgetrieben und in Absorptionsflaschen aufgefangen.

Die klassische Methode zur Bestimmung von Chlordioxyd neben Chlor wurde in der grundlegenden Arbeit von *Bray*⁸⁶⁾ beschrieben:

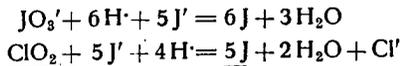
Man absorbiert das Gasgemisch in neutraler Kaliumjodidlösung, titriert mit Natriumthiosulfat vorerst in neutraler und dann in schwefelsaurer Lösung.

1. Neutrale Reaktion:



⁸⁶⁾ Z. anorg. Ch. 48, 218 (1906).

2. Saure Reaktion:



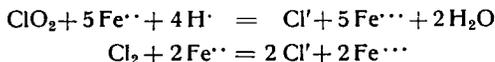
Es ergeben sich zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten, aus denen sich die Millimole Chlordioxyd und Chlor mit 2 % Genauigkeit berechnen lassen.

$$\begin{aligned} 4,8 (\text{ClO}_2) + (\text{Cl}) &= \text{ccm Jodtitration sauer} \\ (\text{ClO}_2) + (\text{Cl}) &= \text{ccm Jodtitration neutral} \\ \hline \text{Subtraktion } 3,8 (\text{ClO}_2) &= \text{ccm Titrationsdifferenz} \\ (\text{ClO}_2) &= \frac{\text{ccm}}{3,8} \text{ Millimol} \end{aligned}$$

Nach den Beobachtungen von *Bray* wird in saurer Lösung nicht genau fünfmal mehr Jod ausgeschieden, sondern nur 4,8mal, weshalb diese Zahl in den angeführten Gleichungen verwendet wurde. Der Verfasser empfiehlt ferner, nach dem Säurezusatz drei Minuten zu warten, da es sich um eine Zeitreaktion handelt.

Leider bewährt sich diese Methode nur in wenigen Fällen: Wenn man z. B. Chlordioxyd in Salzsäurelösungen darstellt, so genügen schon Spuren mitgerissener Säure, um das Resultat zu verfälschen. Der einzige und sicherste Ausweg ist die Vorschaltung einer Waschflasche mit Wasser, was aber wegen der hohen Löslichkeit von Chlordioxyd stets Verluste bedingt, oder zumindest den Arbeitsgang erschwert.

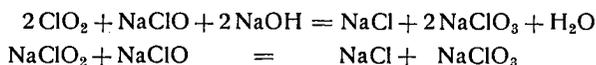
Bray hat in seinen Arbeiten auch die Anwendung von Ferrosulfat beschrieben, wobei Chlordioxyd und Chlor durch das Eisen reduziert werden:



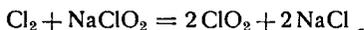
Für die Reduktion von Chlordioxyd werden fünf Eisen(II)-Ionen, für diejenige von Chlor dagegen nur zwei gebraucht, so daß mit den bereits zitierten Gleichungen für Kaliumjodid gerechnet werden kann. Eine Nachprüfung dieser Methode hat ergeben, daß sich gegenüber der jodometrischen Titration kein Unterschied in

der Genauigkeit erzielen läßt, im Gegenteil, schwerwiegende Nachteile sind durch das Arbeiten im Kohlendioxidstrom und unter Luftabschluß in Kauf zu nehmen.

Die besten Resultate gibt eine neue Methode, bei welcher Chlordioxyd und Chlor in 2 n Natronlauge unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd absorbiert wird. Die Grundlage bildet eine Angabe von *Zacherl* und *Krainick*⁸⁷⁾, nach welcher Chlorgas in Natronlauge und Perhydrol quantitativ zu Chloridion reduziert wird. Andererseits wird auch Chlordioxyd nach *Reychler*⁷⁴⁾ durch diese Stoffe zu Chloritium umgewandelt. Aus diesen Erkenntnissen wurde gefolgert, daß auch Mischungen von Chlordioxyd und Chlor ohne andere Nebenreaktionen in dieser Weise reduziert werden. Theoretisch wären unter der Einwirkung von Hypochlorit auch folgende Reaktionen möglich:

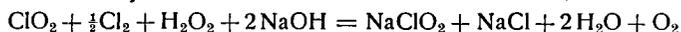


Da aber bei richtigem Arbeiten, das heißt mit Wasserstoffsuperoxyd in vierfachem Überschuß, nie Chlorat in den Lösungen nachweisbar ist, sind diese Reaktionen praktisch nicht möglich. Andererseits müßte die Reaktion



Chlordioxyd regenerieren, welches aber sofort an seiner gelben Farbe erkenntlich wäre.

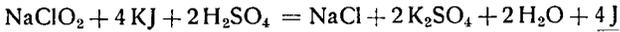
Die Absorptionsgleichung lautet:



Wasserstoffsuperoxyd wird seiner Zersetzlichkeit wegen in 3- bis 4-fachem Überschuß vorgelegt. Nachteilig ist die Tatsache, daß die Absorptionslösung 24 Stunden in der Wärme stehen bleiben muß, um das Perhydrol vollständig zu zerstören. Bei Raumtemperatur verläuft die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds sehr langsam und erstreckt sich über 2—3 Tage.

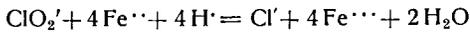
⁸⁷⁾ *Lunge-Berl*, Erg. Bd. I, 327 (8. Auflage), (1939).

Zur Bestimmung des Chlordioxydwertes setzt man der reinen Chlorit-Chloridlösung nach *Carlson* und *Gelhaar*⁸⁸⁾ Kaliumjodid und Schwefelsäure zu.



Das freigesetzte Jod wird mit Thiosulfat titriert.

Den Chloridwert bestimmt man zweckmäßig nach *Volhard*⁸⁹⁾ durch Differenz aus dem Totalchlorgehalt nach der Reduktion mit Mohr'schem Salz:



Zum Unterschied gegenüber der Chloratbestimmung (S. 38) wird die saure Lösung von Mohr'schem Salz direkt in der Kälte der Chloritlösung zugesetzt und unter Kohlendioxydatmosphäre gekocht. Nach dieser Methode wird das Chloritium quantitativ zu Chlorid reduziert; dafür ist aber eine Bestimmung des unverbrauchten Eisens mit Permanganat nicht zu empfehlen, weil durch den gelösten Sauerstoff auch Eisen verbraucht wird.

Für die Berechnung macht man sich die Tatsache zu Nutzen, daß ein Chloritium sowohl 4 Äquivalente Thiosulfat, als auch 4 Äquivalente Eisen verbraucht, während zusammen mit letzterem nur 1 Äquivalent Chlorid entsteht. Man kann daher den Titrationswert von Thiosulfat einfach durch 4 dividieren und vom entsprechenden Totalchloridwert abziehen, um den eigentlichen Chloridgehalt zu bekommen. Dieser scheinbar komplizierte Umweg, der jedoch zum absolut sicheren Resultat führt, kann durch eine Titration mit Silbernitrat und Kaliumchromat als Indikator umgangen werden. Der Umschlagspunkt ist aber bei dieser Titration nach *Mohr*⁸⁹⁾, die in stark gepufferter Lösung ausgeführt werden muß, nur mit einiger Mühe erkennbar. Die andere klassische Chloridtitration nach *Volhard*⁸⁹⁾ ist nicht ausführbar, weil das Rhodanid durch Chloritium angegriffen wird.

⁸⁸⁾ Ch. Z. 32, 604 (1908).

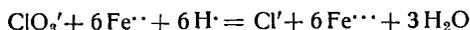
⁸⁹⁾ *Kolthoff*, 227, 2. Aufl. (1931).

2. Bestimmung von Chlorat neben Chlorid

Während Chlordioxyd und Chlor aus den Chloratlösungen durch Belüftung restlos ausgetrieben werden können, bleiben stets gewisse Mengen Chlorat und Chlorid in den Generatorlösungen zurück. Chlorid kann immer durch Versetzen mit Silbernitrat im Überschuß und Rücktitration mit Rhodanid nach *Volhard* bestimmt werden. Für die Chloratbestimmung eignet sich die „Frankford-Arsenal“-Methode von *Lehn* und *Fink*⁹⁰⁾ am besten, weil die verwendete Eisenammoniumsulfatlösung (Mohr'sches Salz) besser haltbar ist als das von *Bray*⁸⁶⁾ und *Wagner*⁹¹⁾ vorgeschlagene Eisensulfat. Die zuletzt genannten Autoren arbeiten unter einer Kohlendioxydatmosphäre. Nach Kombination der verschiedenen Angaben wurde die nachfolgende Vorschrift angewendet:

Man versetzt ca. 0,05 g Chlorat mit 75 ccm Wasser und 5 ccm Schwefelsäure 1:1 und erhitzt im Erlenmeyerkolben mit Ventilaufsatz bis zum Kochen, um das gelöste Sauerstoffgas zu vertreiben. Dabei wird fortwährend Kohlensäure auf die Oberfläche der Lösung geleitet und durch das Glasstöpselventil entweichen gelassen. Zur heißen Lösung läßt man 4proz. Lösung von Mohr'schem Salz zufließen, welche 20 % Schwefelsäure 1:1 enthält, und kocht während 2 Minuten. Der Eisenüberschuß wird heiß mit n/10 Kaliumpermanganat zurücktitriert, wobei vorteilhaft so gearbeitet wird, daß der Eisenüberschuß ungefähr der verbrauchten Kaliumpermanganatmenge entspricht. Als Kontrolle kann der Gesamtchlorgehalt nach *Volhard* bestimmt werden.

Wenn neben der Chloratbestimmung auch eine Chloritanalyse ausgeführt werden muß, so geschieht die Ausführung praktisch nach obiger Vorschrift. Für die Berechnung müssen aber die Titrationsgleichungen herangezogen werden:



Da die Reduktion mit Kaliumjodid auch mit 4 Äquivalenten verläuft, kann vom Totalwert des Eisenverbrauchs der entsprechende Thiosulfatwert einfach abgezogen werden, um damit den eigentlichen Chlorattiter zu erhalten.

⁹⁰⁾ Ind. Eng. Chem. 17, 1277 (1925).

⁹¹⁾ Ind. Eng. Chem. 17, 1183 (1925).

3. Die Bestimmung von Chlorit und Chlorat neben Hypochlorit und Wasserstoffsperoxyd

In einigen wenigen Fällen muß auch Hypochlorit neben den anderen Chloroxydionen bestimmt werden. Es kann auch vorkommen, daß die Titration von Chlorit neben Chlorid sofort ausgeführt werden muß, so daß vorhandenes Perhydrol störend wirken würde. Sowohl Hypochlorit wie Wasserstoffsperoxyd müssen vor den anderen analytischen Bestimmungen zerstört werden. Auf Grund der Arbeiten von *Kolthoff*⁹²⁾ wird Chlorit nur sehr langsam, also praktisch gar nicht von arseniger Säure in bicarbonatalkalischer Lösung angegriffen: Andererseits werden Hypochlorit⁹³⁾ und Wasserstoffsperoxyd durch arsenige Säure restlos zerstört, so daß beide Stoffe mit der letzteren bestimmt werden können. Für jede Chlorit- oder Chlorattitration wird dann die ermittelte Menge arsenige Säure vor dem Versuch zugesetzt. Diese Titrations sind aber nur im Notfall anzuwenden, weil durch die verschiedenen Zusätze stets kleine Fehler entstehen und zum Schluß eher zu wenig Chlordioxyd gefunden wird.

II. Die Totalsynthese von Chlordioxyd aus Chlor und aktivem Sauerstoff in Lösung

1. Apparatur

Maßgebend für den Bau der Apparatur waren hauptsächlich die Eigenschaften des Chlordioxyds, nämlich seine Unbeständigkeit und seine Neigung zu explosivem Zerfall. Das beste Mittel, um diesen Gefahren zu begegnen und unter größtmöglicher Sicherheit arbeiten zu können, besteht darin, einen Strom von Luft oder Inertgas ständig durch die Apparatur zu führen, womit einerseits eine gefährliche Konzentrierung von entstehendem Chlordioxyd

⁹²⁾ R. 41, 740 (1922).

⁹³⁾ *Carlson* und *Gelhaar*, Ch. Z. 32, 604 (1908).

vermieden, andererseits das zersetzliche Gas sofort abgeführt und absorbiert werden kann. Ferner war es notwendig, in der genannten Apparatur jegliche Teile aus organischen Verbindungen wie z. B. Kautschuk zu vermeiden. Die Verbindungen zwischen den einzelnen Gefäßen erfolgten dabei Glas an Glas und wurden mit Polyvinylkautschuk, der chlorbeständig ist, abgedichtet. Die ganze Apparatur wurde vor direktem Licht geschützt aufgestellt.

Das Chlorgas wird zuerst mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen und, wie Fig. 1 zeigt, mittels des Strömungsmessers

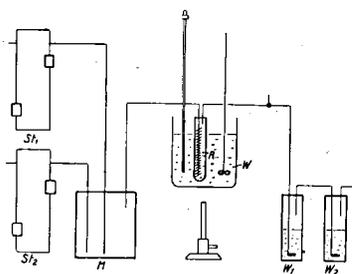


Fig. 1. Apparatur zur Totalsynthese von Chlordioxyd in Lösung

(St_1) genau dosiert; im Mischgefäß (M) wird es hierauf mit einem Überschuß an Luft oder Inertgas, dessen Menge durch einen Strömungsmesser (St_2) gemessen wird, gemischt. Beide Gase gelangen dann in das als Spiralwaschflasche ausgebildete Reaktionsgefäß (R), welches in einem Wasserbad (W) mittels Thermostat auf konstanter Temperatur gehalten werden kann. Die Reaktionsgase werden in zwei Spiralwaschflaschen (W_1) und (W_2) mit Kaliumjodidlösung absorbiert. Nach jedem Versuch wird die Apparatur jeweils nochmals mit Luft durchgespült, um auch die in der Reaktionsflüssigkeit gelösten Gase auszutreiben und der Absorption zuzuführen. Dann wird die Flüssigkeit aus den beiden Absorptionsgefäßen in einen Meßkolben gebracht, zur Marke aufgefüllt und in aliquoten Teilen analysiert. Das ausgeschiedene Jod wird zunächst neutral und dann in schwefelsaurer Lösung nach *Bray*⁸⁶⁾ titriert.

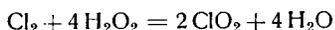
Die Reaktionsdauer betrug bei allen Versuchen eine Stunde. In den Versuchen, bei denen das Chlor nicht als Gas, sondern als gelöste Chlorverbindung zur Anwendung gelangte, wurden die Reaktionsgase nur mit einem Luftstrom von 300 ccm/Min. in die Absorptionsgefäße gesaugt.

2. Versuche

Obwohl diese Versuche keine günstigen Resultate ergaben, seien sie der Vollständigkeit halber mit einigen Beispielen kurz aufgeführt.

a) Mit Chlor und Wasserstoffsuperoxyd

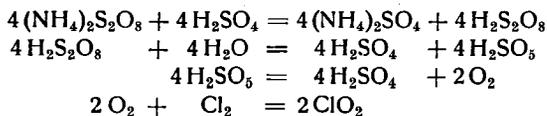
Die Reaktion, welche in saurer Lösung durchgeführt wurde, sollte theoretisch nach folgender Gleichung verlaufen:



Mit 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd wurde unter den besten Bedingungen, d. h. mit Silbernitrat als Katalysator und in einfachnormaler salzsaurer Lösung nur eine Ausbeute von 0,05 % erhalten. Ohne Katalysator oder mit 3-proz. Wasserstoffsuperoxyd entstand überhaupt kein Chlordioxyd. Eine Steigerung der Temperatur über 30° hatte keine Verbesserung der Ausbeute zur Folge. Mit Salpetersäure wurde kein Chlordioxyd und mit Schwefelsäure solches nur in Spuren erhalten.

b) Mit Chlor und Persäuren

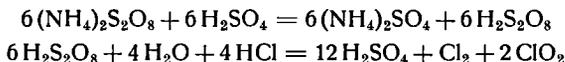
Mehr Erfolg zeigte die Oxydation von Chlor mit Persäuren, welche in schwefelsaurer Lösung aus Persulfaten freigesetzt werden und selbst wieder zerfallen. Der dabei entwickelte Sauerstoff soll zur Chlordioxydbildung verwendet werden. Das entsprechende Reaktionsschema lautet:



Eine gesättigte Lösung von 28 g Ammoniumpersulfat ergab mit 10-proz. Schwefelsäure und 0,5 g Chlor bei 30⁰ eine Ausbeute von 0,5 %. Durch Anwendung konzentrierterer Schwefelsäurelösung sanken die Ausbeuten sogar auf 0,1 % ab.

c) Mit gebundenem Chlor und Persäuren

Am besten läßt sich Salzsäure zusammen mit Perschwefelsäure ohne Anwendung eines Katalysators oxydieren:



Ein Ansatz von beispielsweise 18 g Ammoniumpersulfat in 2-proz. Schwefelsäure und 10 g 20-proz. Salzsäure ergab bei 50⁰ eine Ausbeute von 1,4 % Chlordioxyd. Merkwürdigerweise liegen die Ausbeuten oberhalb und unterhalb dieses Temperaturbereiches wieder unter 1 %.

Eine Umsetzung von 37 ccm 5-proz. Hypochloritlösung mit 20 g Ammoniumpersulfat und 5-proz. Schwefelsäure ergab eine Ausbeute von 0,01 % Chlordioxyd.

III. Die Herstellung von Chlordioxyd durch Reduktion von Chlorat mit einem Reduktionsmittel

1. Mit mehrwertigen Metallsulfaten oder -chloriden

a) Apparatur

Wie schon vorgängig erwähnt wurde, ist ein stetiger Luftstrom die beste Sicherung gegen Explosionen, was auch beim Bau dieser Apparatur berücksichtigt wurde. Das Reaktionsgefäß (Fig. 2) besteht aus einem 50 ccm Rundkolben (R) mit ange-

schmolzenem Ansatz, welcher ein Aufsteigen der entwickelten Gase in den Kolbenhals verhindern soll. Die Reaktionstemperatur wird im Wasserbad (W) mit einem Thermostaten und einem Rührwerk auf der gewünschten Höhe gehalten. Um Verluste zu vermeiden, wird die gesättigte Natriumchloratlösung direkt in das

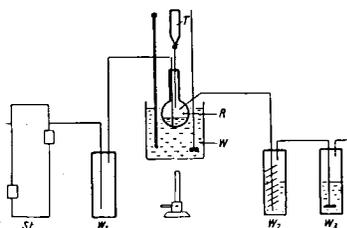


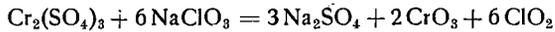
Fig. 2. Apparatur zur Darstellung von Chlordioxyd aus Chloratlösung mit einem Reduktionsmittel

Reaktionsgefäß pipettiert und mit der nötigen Menge festen Reduktionsmittels versetzt. Die Spülgase werden mit einem Strömungsmesser (St) gemessen und durch eine Sicherheitsflasche (W_1) in die Lösung eingeführt. Die Reaktionsgase werden durch den Ansatz in die mit Kaliumjodidlösung beschickten Spiralwaschflaschen (W_2) und (W_3) gesaugt. Am Ende der Reaktion wird die Chloratlösung mit Wasser verdünnt und in eine Spiralwaschflasche umgegossen, um die noch gelösten Gase auch in die Absorptionsgefäße zu treiben.

b) Versuche

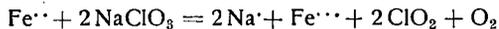
Nach den Angaben einer Patentschrift von *Persson*⁶⁴⁾ kann man Chlordioxyd aus einem Chlorat und einem Reduktionsmittel wie Chrom(III)-Salz, Arsen(III)-oxyd oder Eisen(II)-Sulfat herstellen. Für die angeführten Versuche wurde Natriumchlorat verwendet, weil dieses Salz sehr gut löslich ist und mit den auftretenden Oxydationsprodukten keine Fällungen erzeugt. Mit Arsen(III)-oxyd konnte auch bei 70° keine Chlordioxydentwicklung be-

obachtet werden. Für die Reduktion mit Chrom(II)-Sulfat wurde die folgende Gleichung zu Grunde gelegt:



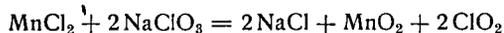
Orientierende Versuche ergaben jedoch nur Ausbeuten von ca. 1 % Chlordioxyd; auch zeigte die Gegenwart von Chlor das Auftreten von Nebenreaktionen an. Offenbar wird, wie *Herschkowitsch*⁶³⁾ in seinen Versuchen mit Ferrosulfat gezeigt hat, Salzsäure abgespalten, welche dann ihrerseits auf das Chlorat einwirkt. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 70° ließ sich die Ausbeute an Chlordioxyd ohne vermehrte Chlorentwicklung auf 4,3 % steigern; das Mengenverhältnis Chlordioxyd zu Chlor betrug in diesem Fall 6,7. Wenn man bedenkt, daß nur 12,7 % des Chlorates verbraucht wurden, so sind doch 1/3 zu Chlordioxyd umgesetzt worden. Bei allen Versuchen wurde mit 300 ccm Luft pro Minute gespült und das Chromsalz in stöchiometrischem Verhältnis gemäß der Gleichung angewendet.

Mit Ferrosulfat ergibt sich wahrscheinlich folgender Reaktionsverlauf:



Tatsächlich wird nach *Herschkowitsch* über Kochsalz und Ferrichlorid Salzsäure abgespalten, welche die übliche Salzsäurezerersetzung der Chlorate bewirkt. Bei einem Verbrauch von 60 % Chlorat ergab ein Versuch bei 50° nach zwei Stunden eine Ausbeute von 0,6 % Chlordioxyd und ein Verhältnis Chlordioxyd zu Chlor von 1,31. Das Reduktionsmittel wurde in 4-fachem Überschuß angewendet. Bei höheren Temperaturen fiel die Ausbeute wieder ab.

Im Jahre 1939 hat *Cunningham*⁶⁷⁾ die Anwendung von Mangan(II)-Chlorid als Reduktionsmittel vorgeschlagen:

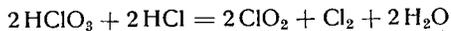


In einigen Versuchen wurde festgestellt, daß nach 45 Min. bei einer Temperatur von 70° die beste Ausbeute erzielt wird. Mit der stöchiometrischen Menge Manganchlorür wurde bei einem Verbrauch

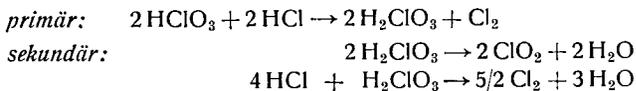
von 20 % eine Ausbeute von 14,1 % an Chlordioxyd erhalten. Auch diese Ergebnisse sprechen für die Hypothese der Salzsäurereaktion, vor allem weil mit den Chloriden bessere Resultate erzielt werden als mit den Sulfaten.

2. Mit Salzsäure

Luther und *MacDougall*⁵⁶⁾ haben in einer ausführlichen Arbeit die Kinetik der Reaktion zwischen Chlorsäure und Salzsäure untersucht. Die allgemein angenommene Bruttogleichung:



trifft nur für den Fall kleiner Chloridkonzentrationen zu. Bei größeren Chloridkonzentrationen nimmt der relative Anteil an Chlordioxyd ab, d. h. das Verhältnis von Chlordioxyd zu Chlor wird kleiner. Daher muß offenbar die Bruttogleichung in folgende Teilreaktionen zerlegt werden:



Die beiden sekundären Reaktionen laufen nebeneinander, so daß das Zwischenprodukt, die „Unterchlorsäure“, nicht isoliert werden kann. Trotzdem diese Reaktion eine Zeitreaktion ist, finden nach *Luther* keine anderen Nebenreaktionen statt. Er hat z. B. gezeigt, daß eine Umsetzung von Chlordioxyd mit Salzsäure nicht stattfindet und daß keine ClO_4^- -, ClO_3^- - oder ClO^- -Ionen auftreten. Eine Zersetzung von Chlordioxyd in Chlor und Sauerstoff ist bei Verdünnung und Abschirmung direkten Lichtes nicht möglich. Die Durchlüftung hat auf die Totalgeschwindigkeit beschleunigenden Einfluß, ist aber von der Natur des Gases unabhängig, und eine Variierung der durchgeblasenen Luftmenge verändert das Verhältnis Chlordioxyd zu Chlor nicht.

Während sich *Luther* und *MacDougall* mit der Kinetik befaßten, wurde in dieser Arbeit vor allem der zeitliche Ablauf der Reaktion



untersucht. Bei der Auswahl der geeigneten Chlorate wurde das Calciumsalz vorgezogen, weil es sich wegen seiner ausgezeichneten Löslichkeit und Zersetzlichkeit für eine vollständige Umsetzung zu Chlordioxyd am besten eignet. Außerdem sind in den Arbeiten der zitierten Autoren immer nur die Chlorate von Natrium und Kalium angewendet worden, so daß es von Interesse war, das Verhalten dieses Salzes genauer zu untersuchen.

a) Apparatur

Für die angeführten Untersuchungen wurde die bereits beschriebene Apparatur, welche in Fig. 2 dargestellt ist, verwendet. Das Calciumchlorat (ca. 1,7 g) wurde direkt aus dem Wäggläschen in das Reaktionskölbchen geschüttet, während man die Salzsäurelösung durch den Tropftrichter (T) auf einmal zufließen ließ.

b) Analyse

Zur Analyse wurde in den Spiralwaschflaschen zweinormale Natronlauge mit einigen ccm Wasserstoffsuperoxyd vorgelegt. Nach der Reaktion wurden die Absorptionslösungen in einen 250 ccm fassenden Meßkolben umgeschüttet, zur Marke aufgefüllt und in aliquoten Teilen titriert.

Da in den nachfolgenden Zusammenstellungen der Versuchsergebnisse nur noch die wichtigsten Daten verwendet werden, sei anhand eines Beispiels eine vollständige Berechnung eines Versuches aus den Analysenergebnissen angeführt:

Versuchsdaten

Angewandte Mengen:

$$\begin{aligned} 1,701 \text{ g Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \text{ (89\% Gehalt)} &= 1513 \text{ mg Ca}(\text{ClO}_3)_2 \\ 5,71 \text{ ccm } 5,125 \text{ n HCl} &= 1068 \text{ mg HCl} \end{aligned}$$

Reaktionsbedingungen:

$$\begin{aligned} \text{Mol-Verhältnis HCl/ClO}_3' &= 2 \\ \text{Reaktionstemperatur} &= 30^\circ \text{ C} \\ \text{Reaktionsdauer} &= 4 \text{ Std.} \end{aligned}$$

Gasförmige Produkte:

ClO_2 : Verbrauch an Thiosulfat: 16,1 ccm 0,1 n für 10 ccm Lösung
entsprechen 40,4 Millimole $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ für 250 ccm

4 Millimole $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechen 1 Millimol ClO_2
40,4 Millimole $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechen 10,1 Millimolen ClO_2
= 678 mg Chlordioxyd

Cl_2 : Titration mit 0,1 n AgNO_3
Verbrauch: 5,6 ccm für 10 ccm Lösung
entsprechen 14,18 Millimole Cl' für 250 ccm Lösung
= 503 mg Chlor

Kontrolle: Totales Cl' aus ClO_2 und Cl_2
Titration mit 0,1 n AgNO_3 nach Volhard.
Verbrauch: 9,7 ccm für 10 ccm Lösung
entsprechen 24,25 Millimol Cl' für 250 ccm Lösung
aus den Einzelbestimmungen wurden 24,28 Millimol Cl' erhalten.

Unverbrauchtes ClO_3'

Titration mit Mohr'schem Salz 0,1 n
Verbrauch: 8,25 ccm für 10 ccm Lösung
entsprechen 20,65 Millimolen $\text{Fe}^{..}$ für 250 ccm Lösung

6 Millimole Fe entsprechen 1 Millimol ClO_3'
20,65 Millimole Fe entsprechen 3,44 Millimolen ClO_3'
= 356 mg $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$

Kontrolle des totalen Cl' im Reaktionsgefäß

Nach der Reaktion sind die Chlorionen aus Salzsäure und Calciumchlorid bestimmbar.

Titration mit 0,1 n AgNO_3 nach Volhard
Verbrauch: 6,25 ccm für 10 ccm Lösung
entsprechen 15,62 Millimolen Cl' für 250 ccm Lösung.

Die Ausbeute wurde bei allen Versuchen auf Chlorat berechnet, weil dieses Salz im Gegensatz zur Salzsäure in fester Form vorgelegt wird und daher eine genaue Berechnung ermöglicht. Versuche unter denselben Bedingungen haben gezeigt, daß die erhaltenen Resultate auf $\pm 2\%$ reproduzierbar sind.

Zur Kontrolle, ob während der Versuche irgendwelche Verluste aufgetreten waren, wurde jeweilen eine Chlorbilanz aufge-

stellt, in welcher das in den vorgelegten Substanzen vorhandene Chlor mit demjenigen der Reaktionsprodukte verglichen wurde.

c) Versuche

Die nachfolgenden Untersuchungen hatten vor allem den Zweck, die Bedingungen für einen quantitativen Verlauf der Umsetzung von Calciumchlorat mit Salzsäure zu finden, d. h. solche Bedingungen, die einen maximalen Umsatz unter Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen ermöglichen. Mit anderen Worten ausgedrückt, es sollte versucht werden, die Reaktion so zu führen, daß möglichst viel Chlordioxyd und wenig Chlor entsteht.

Wie schon *Luther*⁵⁶⁾ feststellte, hat eine Rührung mit Luft oder Durchlüftung der Reaktionslösung eine beschleunigende Wirkung auf die Totalgeschwindigkeit, sollte aber das Mengenverhältnis von Chlordioxyd zu Chlor nicht beeinflussen. Ein Versuch mit einer Durchlüftung von 5,3 ccm/ccm Lösg./sec Raumgeschwindigkeit ergab bei sonst üblichen günstigen Bedingungen nach einer Stunde eine Ausbeute von 61,8 % für Chlordioxyd und eine solche von 94 % für Chlor. Das Verhältnis von Chlordioxyd zu Chlor beträgt in diesem Fall 1,34, obwohl dieses Grammverhältnis nach der Reaktionsgleichung 1,9 betragen sollte. Vergleicht man diese Werte mit einem Versuch (Nr. 28, Tab. 4), der unter denselben Bedingungen durchgeführt, aber nur mit einer Raumgeschwindigkeit von 0,83 ccm/ccm Lösg./sec gerührt wurde, so sieht man, daß bei Ausbeuten von 57,4 % für Chlordioxyd resp. 68,5 % für Chlor vor allem die Nebenreaktion unterdrückt wird und damit das Grammverhältnis Chlordioxyd zu Chlor auf 1,56 ansteigt. Trotzdem sind diese Versuche nicht im Widerspruch mit den Untersuchungen von *Luther*, weil bei den Reaktionszeiten unter einer Stunde und den kleinen Säurekonzentrationen, die er für seine Feststellungen in Betracht zog, tatsächlich keine Unterschiede auftreten, ob die Reaktionslösung stark oder schwach gerührt wird. Nach den Erfahrungen dieser Arbeit darf in den Versuchsansätzen, welche eine Salzsäurekonzentration von 5 Äquivalenten übersteigen, auf keinen Fall eine Raumgeschwindigkeit

von 1,1 ccm/ccm Lösg./sec überschritten werden. In allen Versuchen wurde daher mit einer Raumgeschwindigkeit von 0,83 ccm/ccm Lösg./sec (am Strömungsmesser 300 ccm/Min.) belüftet, einer Geschwindigkeit, die ein schnelles Wegführen der Gase gestattet, jedoch keine meßbaren Mengen Salzsäure mitreißt und auch keine Abkühlung der Lösung verursacht.

Als wesentlich in Erscheinung tretende Abhängigkeiten wurden erst einzeln und dann kombiniert untersucht:

- Einfluß der Konzentration der Salzsäure
- „ des Verhältnisses von Salzsäure zu Chlorat-Ion
- „ der Reaktionszeit
- „ der Reaktionstemperatur
- „ von verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Was den Einfluß des Lichtes auf den Reaktionsverlauf anbelangt, so ergaben Versuche, die in völliger Dunkelheit ausgeführt wurden, genau dieselben Resultate wie diejenigen bei diffuser Beleuchtung, so daß bei sämtlichen Untersuchungen einzig darauf geachtet wurde, direktes Sonnenlicht fernzuhalten.

Einfluß der Konzentration der Salzsäure

Nach den Untersuchungen von *Holst*⁷⁰⁾ durchläuft die spezifische Leitfähigkeit von Salzsäure bei Konzentrationen von 5—6 Äquivalenten pro Liter ein Maximum. Bei dieser Konzentration sind also am meisten freie Wasserstoffionen vorhanden, die auf das Chlorat einwirken können. Auf Grund dieser theoretischen Erkenntnisse wurden die Versuche Nr. 1—5 in Tab. 2 ausgeführt. Als Reaktionstemperatur wurde 18⁰ gewählt, weil die Leitfähigkeitsmessungen sich auf diese Temperatur beziehen. Die Versuchsdauer von 5 Stunden scheint günstig, da nach den Untersuchungen über die Reaktionszeit das Gleichgewicht der Umsetzung erreicht ist.

Die Resultate zeigen, daß mit Konzentrationen unter 4 Äquivalentgewichten pro Liter schlechte Ausbeuten erzielt werden. Mit 5 Äquivalentgewichten Salzsäure pro Liter wird dagegen tatsächlich eine gute Ausbeute und ein gutes Verhältnis von Chlor-

dioxyd zu Chlor erreicht. Die Chlorausbeute bezogen auf verbrauchtes Chlorat beträgt bei diesem Versuch nur 119 %, daher stammen 16 % der Chlormenge aus der Nebenreaktion. Da, wie später gezeigt werden wird, eine Reaktionszeit von 20 Min. und eine Temperatur von 30° die besten Ergebnisse ergibt, wurden die Versuche Nr. 6—9 unter diesen Bedingungen ausgeführt. Sie zeigten, daß mit 6 Äquivalentgewichten Salzsäure pro Liter die Nebenreaktion einsetzt und damit das Verhältnis Chlordioxyd zu Chlor gesenkt wird. Es scheint nach den Resultaten oder Versuch Nr. 6 zu schließen, daß mit einer Konzentration von 5 Äquivalenten Salzsäure pro Liter die beste Umsetzung bei gleichzeitiger Unterdrückung der unerwünschten Nebenreaktion erreicht werden kann. Bei den nachfolgenden Versuchsreihen, die zur Abklärung weiterer Punkte dienten, wurde daher diese Konzentration zu Grunde gelegt.

Einfluß des Mol-Verhältnisses Salzsäure zu Chloration

In der Patentschrift von *Vincent*⁵⁸⁾ wird auf das molare Verhältnis HCl/ClO_3' näher hingewiesen. Es handelt sich dabei um das Verhältnis, wie es aus der Reaktionsgleichung hervorgeht:



Es wurde nun in einer Versuchsreihe, die in Tab. 3 zusammengefaßt ist, der Einfluß dieses Verhältnisses auf den Reaktionsverlauf näher untersucht. Bei der konstant gehaltenen Temperatur von 20° und einer Reaktionszeit von 2 Std. wird erst bei einem Verhältnis $\text{HCl}/\text{ClO}_3' = 3,5$ eine Chlorausbeute (bezogen auf vorgelegtes Chlorat) erreicht, die 100 % übersteigt. Aus den fast konstanten Werten für die Chlorausbeute, bezogen auf verbrauchtes Chlorat der Versuche Nr. 10—14, folgt, daß die Nebenreaktion mit einem Anteil von ca. 17 % beteiligt ist.

In den Versuchen Nr. 15—19, die bei den günstigsten Bedingungen durchgeführt wurden, konnte die Nebenreaktion ganz unterdrückt werden. Eine Ausnahme bildet Versuch Nr. 19, der mit einem Verhältnis $\text{HCl}/\text{ClO}_3' = 3$ bereits überschüssige Salzsäure

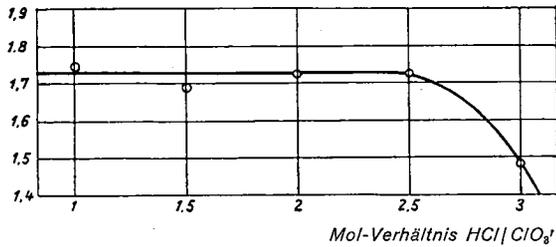
Tabelle 2. Die Reduktion von Chlorat mit Salzsäure.
Die Abhängigkeit der Ausbeute von der Säurekonzentration.

Ver- such Nr.	Normalität HCl	Reaktions- zeit	Tem- peratur °C	Verbrauch an $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ g/o	Ausbeute bezogen auf vorgelegtes Chlorat		Ausbeute bezogen auf verbrauchtes Chlorat		Verhältnis $\text{gClO}_2/\text{gCl}_2$
					ClO_2 g/o	Cl_2 g/o	ClO_2 g/o	Cl_2 g/o	
1	2	5 Std.	18	6,7	4,7	6,8	70,7	102	1,32
2	3,1	5 "	18	45,3	30	38	68,7	87,3	1,52
3	3,9	5 "	18	47,3	44,7	60	88,5	126,5	1,45
4	5,2	5 "	18	67,3	68,2	80	101,5	119,2	1,53
5	6	5 "	18	69	63,7	79,5	74,3	117	1,51
6	5	20 Min.	30	53	49,7	54,5	93,5	102,5	1,73
7	5,5	20 "	30	48,3	49,4	52,3	93,6	99	1,76
8	6	20 "	30	88	57,5	92	73,4	112	1,27
9	7,8	20 "	30	91	63,2	95	74,3	114	1,30

Tabelle 3. Die Reduktion von Chlorat mit Salzsäure.
Die Abhängigkeit der Ausbeute vom Mol-Verhältnis HCl/ClO_3'

Ver- such Nr.	Verhältnis HCl/ClO_3'	Reaktions- zeit	Tem- peratur °C	Verbrauch an $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ g/o	Ausbeute bezogen auf vorgelegtes Chlorat		Ausbeute bezogen auf verbrauchtes Chlorat		Verhältnis $\text{gClO}_2/\text{gCl}_2$
					ClO_2 g/o	Cl_2 g/o	ClO_2 g/o	Cl_2 g/o	
10	2,1	2 Std.	21	59,4	59,4	72,8	98,9	118,1	1,55
11	2,36	2 "	21	73,8	69,8	86,6	94,7	117,4	1,53
12	2,71	2 "	21	71,2	70,4	85,3	98,9	119,5	1,58
13	3,26	2 "	21	71,4	70,2	87,3	98,8	122,5	1,53
14	3,53	2 "	21	92,8	79,2	105,5	85,3	114.-	1,42
15	1.-	20 Min.	30	37,1	35,6	38,6	96	104,5	1,75
16	1,5	20 "	30	47,7	42,6	48	89,4	101	1,69
17	2.-	20 "	30	53	49,7	54,5	93,5	102,5	1,73
18	2,5	20 "	30	54	53,5	58,5	99,3	108,5	1,73
19	3.-	20 "	30	60	55,8	71,8	93,2	119	1,49

Die Abhängigkeit des Verhältnisses ClO_2/Cl_2 vom Mol-Verhältnis HCl/ClO_3'



Die Abhängigkeit der Ausbeute vom Mol-Verhältnis HCl/ClO_3'

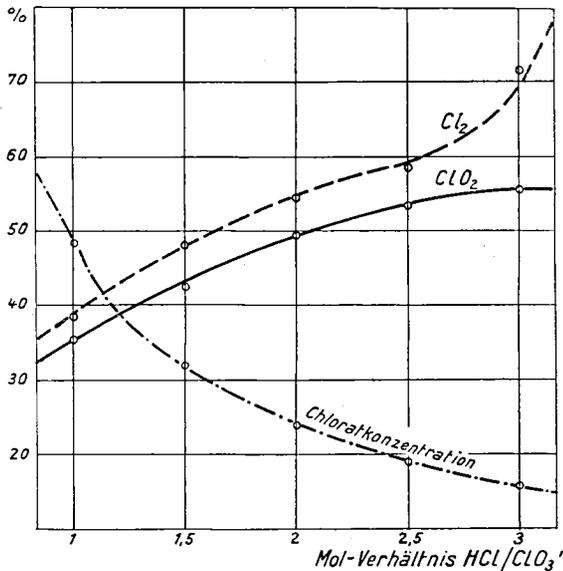


Fig. 3. Die Reduktion von Chlorat mit Salzsäure

für die Nebenreaktion liefert. Die Ergebnisse der Versuche mit kurzer Reaktionszeit, d. h. 20 Min., sind in Fig. 3 graphisch dargestellt. Trotz fallender Chloratkonzentrationen steigen die Ausbeuten (bezogen auf vorgelegtes Chlorat) mit zunehmendem Verhältnis parallel an; erst bei einem Verhältnis von 2,5 beginnt eine

vermehrte Chlorentwicklung, die das Verhältnis von Chlordioxyd zu Chlor ungünstig beeinflusst.

Durch diese Versuche konnten die Angaben von *Vincent* bestätigt und ergänzt werden. Mit einem Verhältnis von Salzsäure zu Chloration von 3,5 ist bei 20° die obere Grenze erreicht, während bei 30° unter $\text{HCl}'/\text{ClO}_3' = 2$ nur ungenügende Ausbeuten erhalten werden und über 2,5 wieder ungünstige Verhältnisse in bezug auf die Nebenreaktion entstehen. Für alle Versuchsreihen dieser Arbeit, die nicht ausdrücklich den Vermerk eines anderen Verhältnisses tragen, wurde der theoretische Wert $\text{HCl}'/\text{ClO}_3' = 2$ gewählt.

Einfluß der Reaktionszeit

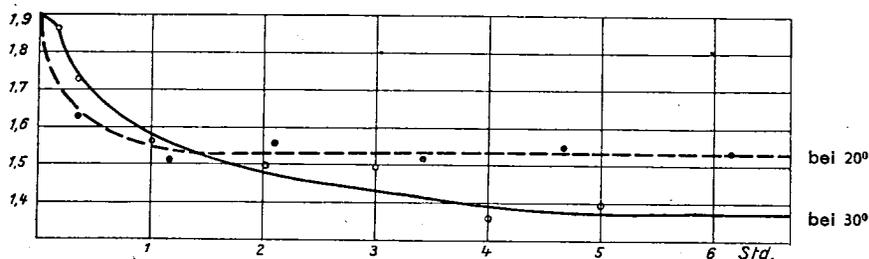
Der Einfluß der Reaktionszeit wurde zunächst bei einer Temperatur von 20° untersucht (Tab. 3, Fig. 4). Aus den Versuchen Nr. 20—25 und der graphischen Darstellung ist ersichtlich, daß sich das Reaktionsgleichgewicht erst nach ca. 5 Std. einstellt. Selbst bei der kurzen Reaktionszeit von 20 Min. (Versuch Nr. 20) macht sich schon die Nebenreaktion bemerkbar, wie deutlich aus der Chlorausbeute bezogen auf verbrauchtes Chlorat hervorgeht.

Unterhalb einer Reaktionszeit von 20 Min. (Versuch Nr. 27) kann dagegen bei 30° die Chlorentwicklung aus der Nebenreaktion noch ganz unterdrückt werden, wie aus der Ausbeute bezogen auf verbrauchtes Chlorat von 101 % und dem hohen Verhältnis Chlordioxyd zu Chlor ersichtlich ist. Das Gleichgewicht wird bei 30° erst nach 3 Stunden mit einer Ausbeute (bezogen auf vorgelegtes Chlorat) von 70 % für Chlordioxyd erreicht (Versuch Nr. 30). Aus der graphischen Darstellung in Fig. 4 geht hervor, daß das Verhältnis Chlordioxyd zu Chlor bei einer Temperatur von 30° sehr rasch mit der Zeit absinkt, ganz im Gegensatz zu den Versuchen bei 20°, wo ein ungünstigeres Verhältnis von Chlordioxyd zu Chlor längere Zeit konstant bleibt.

Einfluß der Reaktionstemperatur

Im allgemeinen wird die Reaktionsgeschwindigkeit bei Umsetzungen, wie derjenigen von Chlorat mit Salzsäure, mit steigender Temperatur erhöht. So wäre auch die Anwendung er-

Die Abhängigkeit des Verhältnisses ClO_2/Cl_2 von der Reaktionszeit



Die Abhängigkeit der Ausbeute von der Reaktionszeit

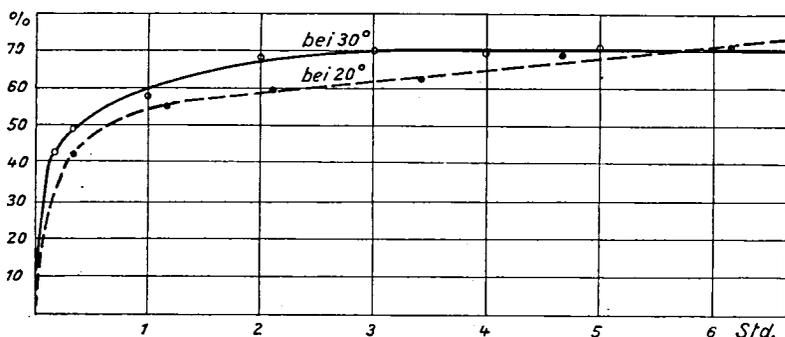


Fig. 4

höher Temperaturen im ungefährlichen Bereich bis zu 60° vorteilhaft, wenn dabei die unerwünschte Nebenreaktion der Chlorentwicklung nicht gefördert würde. Die Versuche Nr. 33—41 wurden im Temperaturbereich von 14 — 42° ausgeführt. Um den Temperatureinfluß möglichst genau festzulegen, wurde die Reaktionslösung in der ersten Versuchsreihe nicht gerührt und nur die austretenden Gase mit einem Luftstrom von $5,5 \text{ ccm/ccm Lsg./sec}$ Raumgeschwindigkeit abgezogen. Aus den Versuchen (Tab. 5) ist leicht ersichtlich, daß von 30° an die Chlordioxydausbeute (bezogen auf vorgelegtes Chlorat) nur noch um wenige Prozente, die Chlorausbeute jedoch noch steil ansteigt. Die Nebenreaktion tritt in allen Versuchen auf, weil mit einer verhältnismäßig langen

Tabelle 4. Die Reduktion von Chlorat mit Salzsäure. Die Abhängigkeit der Ausbeute von der Reaktionszeit.

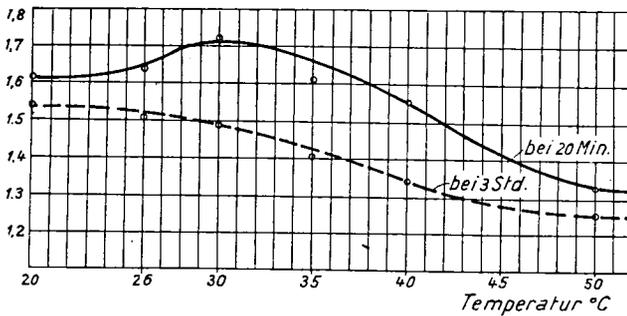
Versuch Nr.	Reaktionszeit Std. Min.	Temperatur °C	Verbrauch an $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ %	Ausbeute bezogen auf vorgelegtes Chlorat		Ausbeute bezogen auf verbrauchtes Chlorat		Verhältnis $\text{gClO}_2/\text{gCl}_2$
				ClO_2 %	Cl_2 %	ClO_2 %	Cl_2 %	
20	20'	20	42,3	42	49,8	99,5	117	1,62
21	10'	20	55,6	54,8	68,7	98,8	123,5	1,51
22	2h	20	59,4	59,4	72,8	99,7	122,2	1,55
23	3h	20	61,9	61,9	77,6	97,5	121,7	1,51
24	4h	20	67,2	68,3	80,0	101,5	119,2	1,55
25	6h	20	69,2	70,4	87,8	101,5	126,5	1,53
26	10'	30	43,9	43,8	44,4	102	105	1,87
27	20'	30	49,9	49,7	54,5	88	101	1,73
28	1h	30	62,1	57,4	68,5	92,5	110	1,56
29	2h	30	68,7	68,5	74,2	85	109	1,49
30	3h	30	78,3	70,5	89,7	90	114	1,49
31	4h	30	76,5	68,8	97	90	127	1,35
32	5h	30	76,9	70,5	89,7	91,7	117	1,4

Tabelle 5. Die Reduktion von Chlorat mit Salzsäure. Die Abhängigkeit der Ausbeute von der Temperatur bei einer ungerührten Lösung.

Versuch Nr.	Reaktionszeit Stunden	Temperatur °C	Säurekonzentration Normalität	Verbrauch an $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ %	Ausbeute bezogen auf vorgelegtes Chlorat		Ausbeute bezogen auf verbrauchtes Chlorat		Verhältnis $\text{gClO}_2/\text{gCl}_2$
					ClO_2 %	Cl_2 %	ClO_2 %	Cl_2 %	
33	1	14	5	43,2	43,1	49,8	102,7	115,3	1,66
34	1	20	5	51,1	51,1	59,7	98,8	115,1	1,65
35	1	23	5	53,8	53,7	63,0	97,8	118,2	1,58
36	1	25	5	59,6	56,2	67,1	94,2	115,1	1,42
37	1	27	5	60,7	63,2	72,2	102,4	118,9	1,63
38	1	30	5	67	65,3	75,9	104,4	119	1,64
39	1	33	5	67	66,2	81,2	99	120,8	1,55
40	1	35	5	72,3	69,8	85,3	96,6	118,1	1,55
41	1	42	5	68,7	64,7	87,9	98	127,6	1,46

Reaktionszeit von einer Stunde gearbeitet wurde. Sie ist bei 14° bereits mit einem Wert von 13 % in Rechnung zu stellen und bleibt dann nahezu konstant, eine Tatsache, die auch bei den Untersuchungen über die Reaktionszeit beobachtet wurde. Auf Grund dieser Erfahrungen mit einer ungerührten Lösung wurden die Versuche Nr. 42—59 mit der normalen Belüftung von 0,83 ccm/ccm Lösg./sec Raumgeschwindigkeit ausgeführt. Aus Versuch Nr. 43

Die Abhängigkeit des Verhältnisses ClO_2/Cl_2 von der Reaktionstemperatur



Die Abhängigkeit der Ausbeute von der Temperatur

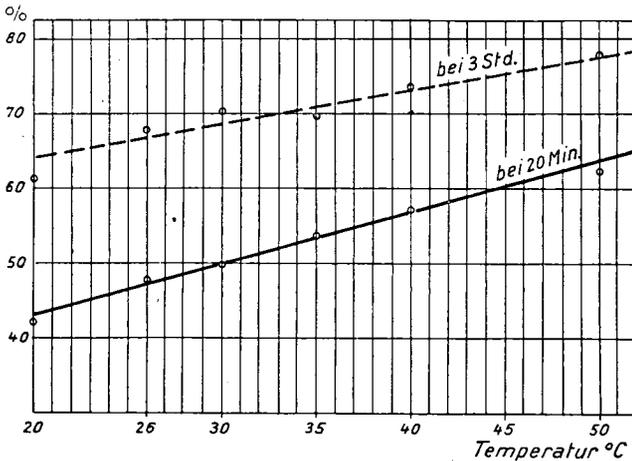


Fig. 5. Die Reduktion von Chlorat mit Salzsäure

Tabelle 6. Die Reduktion von Chlorat mit Salzsäure. Die Abhängigkeit der Ausbeute von der Temperatur.

Versuch Nr.	Temperatur °C	Reaktions- zeit	Verbrauch an $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ g/10	Ausbeute bezogen auf vorgelegtes Chlorat		Ausbeute bezogen auf verbrauchtes Chlorat		Verhältnis $\text{gClO}_2/\text{gCl}_2$
				ClO_2 g/10	Cl_2 g/10	ClO_2 g/10	Cl_2 g/10	
42	20	20 Min.	42,3	42	49	99	117	1,62
43	30	20 Min.	53	49,7	54,5	93,5	102,5	1,73
44	35	20 Min.	57,4	53,9	63,8	94	110	1,61
45	40	20 Min.	69,8	57,3	69,3	87,6	109	1,56
46	50	20 Min.	78,3	62,2	88,5	106	151	1,33
47	20	1 Std.	55,6	54,8	68,5	83	112	1,51
48	30	1 Std.	62,1	57,4	68,5	92,5	110	1,56
49	35	1 Std.	73,4	66,4	93,6	90,5	127	1,35
50	40	1 Std.	80	66,4	82,6	83	112	1,41
51	60	1 Std.	89	84,3	120,5	94,7	135	1,33
52	10	3 Std.	60,6	56,8	73,8	98,8	126,5	1,48
53	15	3 Std.	57,7	56,8	69,2	98,5	119,7	1,56
54	20	3 Std.	66,7	61,4	76,2	99,6	121,5	1,55
55	26	3 Std.	68,9	68,2	86,7	103	130	1,51
56	30	3 Std.	78,3	70,5	89,7	90	114	1,49
57	35	3 Std.	78,6	69,6	93,8	88,5	119,5	1,41
58	40	3 Std.	84,1	73,9	104	87,7	124	1,35
59	50	3 Std.	92	78	116	85	127	1,26

(Tab. 6) ergibt sich, daß bei einer Reaktionszeit von 20 Min. und einer Reaktionstemperatur von 30° eine Umsetzung ohne Nebenreaktion möglich ist. Unter 30° sind die Ausbeuten zu klein und bei 35° ist schon mit einer Ausbeute bezogen auf verbrauchtes Chlorat von 110 % zu rechnen, d. h. die Nebenreaktion setzt ein und erreicht dann bei 50° bereits 33 %.

Bei einer Reaktionszeit von einer Stunde ergeben sich ähnliche Verhältnisse, einzig mit dem Unterschied, daß alle Ausbeuten für Chlordioxyd um ca. 13 % höher liegen (Versuche Nr. 47—51). Während die Ausbeute für Chlordioxyd linear mit der Temperatur ansteigt, nimmt diejenige für Chlor von 30° an schneller zu, wie auch aus dem fallenden Verhältnis Chlordioxyd zu Chlor ersichtlich ist.

Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden kann das erwähnte Gleichgewicht von 70 % für die Chlordioxydentwicklung erhalten werden (Versuch Nr. 56). Auch hier sinkt das Verhältnis von Chlordioxyd zu Chlor bei Temperaturen über 30° , wie aus der graphischen Darstellung in Fig. 5 ersichtlich ist. Von 35° an hat die Chlorausbeute den Wert von 100 % überstiegen, was auf ein starkes Einsetzen der Nebenreaktion hindeutet (Versuche Nr. 57—59).

Einfluß von verschiedenen Reaktionsbedingungen

Faßt man die bisherigen Versuchsergebnisse zusammen, so zeigt sich, daß man bei der Umsetzung von Calciumchlorat mit Salzsäure dann die günstigsten Resultate erzielt, wenn die Reaktionszeiten so kurz wie möglich gehalten werden (unter 20 Min.) und die Reaktionstemperatur im Gebiet von 30° liegt. Zur Erzielung guter Ausbeuten kann die Salzsäure im Überschuß, d. h. in einem Verhältnis HCl/ClO_3' von maximal 2,5 angewendet werden, ohne daß eine vermehrte Chlorentwicklung einsetzt. Die Konzentration der Salzsäure wird vorteilhaft im Bereich von 5 Äquivalentgewichten pro Liter gehalten, weil bei höheren Werten die Nebenreaktion in vermehrtem Maß gefördert wird. Interessant ist die Tatsache, daß vor allem die kurze Reaktionszeit wesentlich dazu beiträgt, daß die Umsetzung im Sinne der Reaktionsgleichung verläuft. Die Zersetzung des Chloratmoleküls ist möglichst rasch

Tabelle 7. Die Reduktion von Chlorat mit Salzsäure.
Die Abhängigkeit der Ausbeute von der Säurekonzentration und von verschiedenen Zusätzen

Ver- such Nr.	Nor- mal- ität HCl	Tem- peratur °C	Reaktions- zeit Minuten	Bemerkungen	Verbrauch an $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ %	Ausbeute bezogen auf vorgelegtes Chlorat		Ausbeute bezogen auf verbrauchtes Chlorat		Verhältnis $\text{gClO}_2/\text{gCl}_2$
						ClO_2 %	Cl_2 %	ClO_2 %	Cl_2 %	
1	4,8	30	20	$\text{HCl}/\text{ClO}_3' = 2,5$	54	53,5	58,5	99,3	108,5	1,73
2	6,9	30	20	$\text{HCl}/\text{ClO}_3' = 2,5$	81	67	94,3	83,3	118	1,34
3	7,8	30	20	$\text{HCl}/\text{ClO}_3' = 2,5$	83,3	72,2	101	85,5	120	1,32
4	8,3	30	20	$\text{HCl}/\text{ClO}_3' = 2,5$	83	73,7	108	82,5	121	1,31
5	9,8	30	20	$\text{HCl}/\text{ClO}_3' = 2,5$	90,5	75	121	85,5	135	1,21
6	11,8	30	20	$\text{HCl}/\text{ClO}_3' = 2,5$	99	77	133	84,4	134	1,19
7	5	30	40	Säurezusatz nach 20 Minuten	98	79,5	116	81,5	118	1,3
8	7,8	30	40	Säurezusatz nach 20 Minuten	98	84	245	86	248	0,65
9	5	30	20	Chloridzusatz	60,7	53	58,3	81,8	112	1,73
10	5	30	3 Std.	Chloridzusatz	85,2	69,7	121	81,8	142	1,1
11	5	30	20	H_2O_2 -Zusatz	57	50,1	8,5	88,6	14,7	12,7

durchzuführen, da die Nebenreaktion, welche zur unerwünschten Chlorentwicklung führt, als Zeitreaktion erst langsam einsetzt. Es stellt sich nun die Frage, ob nicht mit einem noch zuträglichen Verhältnis HCl/ClO_3' von 2,5 bei höheren Konzentrationen günstige Bedingungen für eine Chlordioxyddarstellung erhalten werden. Die entsprechenden Versuche, die in Tab. 7 zusammengestellt sind, haben diese Vermutung bestätigt und gezeigt, daß mit ca. 7,8 Äquivalentgewichten Salzsäure pro Liter eine Ausbeute von 73 % an Chlordioxyd erhalten werden kann, wobei die Nebenreaktion gerade noch bemerkbar ist, weil die Chlorausbeute den Wert von 100 % kaum übersteigt (Versuch Nr. 3). Mit konzentrierter Salzsäure wird wohl die ganze Chloratmenge zersetzt und die Chlordioxydausbeute um einige Prozente erhöht, die Nebenreaktion jedoch macht sich bereits stark bemerkbar.

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Chlordioxydausbeute besteht in der laufenden Ergänzung der verbrauchten Salzsäure (Versuch Nr. 7 und 8. Es wurden daher Versuche mit 5 n und 7,8 n Salzsäure ausgeführt, die wohl zu vollständigem Umsatz mit hoher Ausbeute führten, gleichzeitig aber die Nebenreaktion sehr stark zur Auswirkung brachten. Nach diesen Versuchen könnte auch die Frage aufgeworfen werden, in welcher Weise schon vorhandenes Chloridion die Zersetzung beeinflusst. Die Versuche Nr. 9 und 10 wurden mit derjenigen Menge Chlorid angesetzt, welche bei den entsprechenden Versuchen ohne diesen Zusatz nach der gleichen Reaktionszeit vorhanden waren. Versuch Nr. 8 ergibt dieselben Ergebnisse, wie wenn ein Verhältnis von Salzsäure zu Chloration von 2,5 angewendet worden wäre, und Versuch Nr. 9 zeigt die gleiche Ausbeute an Chlordioxyd, wie sie auch sonst nach 3 Stunden möglich ist, mit dem Nachteil, daß bedeutend mehr Chlor entsteht. In beiden Fällen wirkt das Chloridion ähnlich wie die Salzsäure, was die bereits gemachten Erfahrungen bestätigt.

Die Umsetzung des Chloratmoleküls ist auch durch die Anwendung eines anderen Reduktionsmittels, das die Salzsäure ersetzt, nicht beeinflussbar. Versuch Nr. 10 wurde mit der molaren Menge Wasserstoffsuperoxyd ausgeführt⁹⁴⁾ und ergab

⁹⁴⁾ Soule, U.S.P. 2332 181 (1944).

Tabelle 8. Die Reduktion von Chlorat mit Salzsäure. Die Abhängigkeit der Ausbeute vom anwesenden Kation.

Versuch Nr.	Kation	Reaktions- zeit	Tem- peratur °C	Bemer- kungen		Verbrauch an $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ %	Ausbeute bezogen auf vorgelegtes Chlorat		Ausbeute bezogen auf verbrauchtes Chlorat		Verhältnis $\text{gClO}_2/\text{gCl}_2$
				HCl	Verh.		ClO_2 %	Cl_2 %	ClO_2 %	Cl_2 %	
1	K ⁺	20 Min.	30	5 n	2	21,7	16,4	38,1	75	175	0,8
2	Na ⁺	20 Min.	30	5 n	2	79	45,4	49,3	57,4	62,5	1,73
3	Ca ⁺⁺	20 Min.	30	5 n	2	53	49,7	54,5	93,5	102,5	1,73
4	Mg ⁺⁺	20 Min.	30	5 n	2	54,3	48,6	49	89	91	1,86
5	Na ⁺	3 Std.	30	5 n	2	65,2	62,8	86,8	96,4	133,5	1,37
6	Ca ⁺⁺	3 Std.	30	5 n	2	78,3	70,5	89,7	90	114	1,49
7	Mg ⁺⁺	3 Std.	30	5 n	2	68,5	69,4	92,4	101	134	1,43
8	Na ⁺	20 Min.	30	7,8 n	2,5	71,2	65,3	89	91,2	129,5	1,26
9	Ca ⁺⁺	20 Min.	30	7,8 n	2,5	85,3	72,2	101	85,5	120	1,32
10	Mg ⁺⁺	20 Min.	30	7,8 n	2,5	81	78	119	96,5	147	1,24

dieselben Resultate für Chlordioxyd wie der entsprechende Versuch ohne diesen Zusatz. Die geringe Chlorentwicklung von 8,5 % zeigt jedoch an, daß der Anteil der Salzsäure an der Reduktion stark unterdrückt wurde, weil das Wasserstoffsuperoxyd stärker wirkte.

Die Versuche mit Calciumchlorat ließen vermuten, daß die gefundenen Gesetzmäßigkeiten auch für andere Chlorate Geltung haben könnten. In Tab. 8 sind einige typische Versuche der Umsetzung von Calciumchlorat mit den Versuchsergebnissen des entsprechenden Natrium-, Kalium- und Magnesiumsalzes verglichen. Aus der ersten Versuchsreihe, die unter günstigen stöchiometrischen Bedingungen durchgeführt wurde, ist ersichtlich, daß sich mit Kaliumchlorat (Versuch Nr. 1) keine guten Ergebnisse erzielen lassen. Aus der hohen Ausbeute bezogen auf verbrauchtes Chlorat für Chlor kann geschlossen werden, daß die Hälfte der Chlormenge aus der Nebenreaktion stammt. Aus diesem Versuch ergibt sich ferner, daß eine gute Löslichkeit des Chlorates eine wichtige Voraussetzung für eine schnelle Umsetzung bildet, die, wie erwähnt, für die Chlordioxyddarstellung unerläßlich ist. Das vorgelegte Kaliumchlorat war nach Ablauf der Reaktionszeit noch zum großen Teil ungelöst im Reaktionskolben, ganz im Gegensatz zu den anderen Chloraten, welche immer ganz in Lösung gingen. Das Natriumchlorat reagiert mit Salzsäure nur langsam (Versuch Nr. 2), obwohl dasselbe Verhältnis von Chlordioxyd zu Chlor wie beim entsprechenden Versuch mit Calcium erhalten wird. Durch Versuch Nr. 4 mit Magnesium konnte die Vermutung bestätigt werden, daß mit abnehmender Basizität des Kations eine schnellere Zersetzung des Chlorates erreicht wird. Die Nebenreaktion wird in diesem Fall weniger angeregt als mit Calcium.

Auch nach längeren Reaktionszeiten, z. B. nach 3 Stunden, ist das Bild noch ähnlich, obwohl sich für Calciumchlorat die günstigsten Resultate ergeben (Versuche Nr. 5—7). Mit Natriumchlorat wird, wahrscheinlich infolge seines basischen Charakters, das Gleichgewicht von 70 % für Chlordioxyd nicht erreicht, während mit Magnesium fast gleiche Werte für die Chlordioxydausbeute, jedoch größere für die Chlorausbeute erhalten werden.

Interessant sind die Versuche mit erhöhter Konzentration der

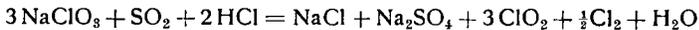
Salzsäure und einem Verhältnis HCl/ClO_3' von 2,5 (Nr. 8—10). Hier kann mit Natrium kein günstiger Verlauf der Umsetzung erzielt werden, während mit Magnesium einzig eine vermehrte Chlorentwicklung resultiert.

Zusammenfassend ergibt sich nach den Versuchen über die Umsetzung von Chloraten mit Salzsäure, daß der Reaktionsverlauf durch Anwendung günstiger Bedingungen so gesteuert werden kann, daß die unerwünschte gleichzeitige Entwicklung von Chlor neben dem eigentlichen Reaktionsprodukt, dem Chlordioxyd, wohl in gewissen Grenzen gehalten, jedoch nicht vermieden werden kann. Es stellt sich somit das Problem, diese beiden Produkte auf möglichst vorteilhafte Weise zu trennen und das Chlor wieder irgendwie in den Prozeß zurückzuführen.

IV. Herstellung von Chlordioxyd durch Anwendung von Säure und Reduktionsmittel

1. Mit Salzsäure und Schwefeldioxyd

Von den Reduktionsmitteln, die in Verbindung mit einer Säure zur Darstellung von Chlordioxyd angewendet werden können, eignet sich Schwefeldioxyd am besten. Als Säure läßt sich sowohl Salzsäure wie Schwefelsäure verwenden. Da über die Umsetzung von Salzsäure mit Chlorat in dieser Arbeit bereits Versuchsmaterial vorliegt, wurden zunächst die Angaben von *Cunningham*⁶⁸⁾ nachgeprüft, nach welchen man Schwefeldioxyd auf eine Lösung von Natriumchlorat in 1 n Salzsäure einwirken läßt, wobei sich folgende Reaktion vollzieht:

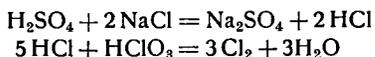


Für diese Versuchsreihe (Tab. 9, Versuche Nr. 1—8) wurde eine Reaktionstemperatur von 30⁰ gewählt, weil bei höheren Temperaturen, nach den bereits gemachten Erfahrungen, die bekannte Nebenreaktion mit vermehrter Bildung von freiem Chlor einsetzt.

Das eingeführte Schwefeldioxyd wird in diesem Fall zur Bildung von Chlorid und Schwefelsäure verbraucht



aus denen Salzsäure entwickelt wird, welche zur Nebenreaktion führt:



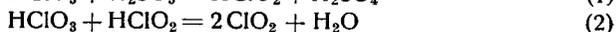
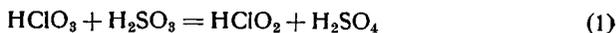
Die Versuche wurden in der ursprünglichen, bewährten Apparatur für die Totalsynthese von Chlordioxyd (Fig. 1) ausgeführt, in welcher nur statt des Chlors Schwefeldioxyd mit Luft im Verhältnis 1:1 gemischt und mit einer Geschwindigkeit von 1 Liter pro Stunde bis zum vollständigen Verbrauch des Chlorates in das Spiralgefäß eingeführt wurde. Aus den erhaltenen Resultaten ist ersichtlich, daß mit einer 3,1 n Salzsäure die beste Ausbeute an Chlordioxyd erhalten wird. Der Wert von 69 % erreicht schon fast die maximale Ausbeute, wie sie durch den Gleichgewichtszustand bedingt ist; die Chlorentwicklung bleibt dagegen mit 53 % weit unter der üblichen Größe. Ein Blindversuch mit derselben Säurekonzentration und unter sonst gleichen Bedingungen ergibt ohne Schwefeldioxyd eine Ausbeute von nur 20 % Chlordioxyd. Die Versuche Nr. 7 und 8 haben gezeigt, daß mit höheren Säurekonzentrationen, wie sie vorteilhaft bei der Umsetzung von Salzsäure mit Calciumchlorat zur Anwendung gelangen, nur noch eine vermehrte Bildung von gasförmigem Chlor und damit ein ungünstiger Reaktionsverlauf auftritt.

2. Mit Schwefelsäure und Schwefeldioxyd

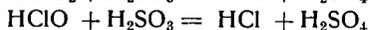
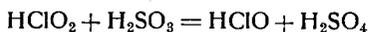
Holst^{70) 71)} hat in seinen Arbeiten angegeben, daß mit 7 n Schwefelsäure und einer 3—4 molaren Natriumchloratlösung fast reines Chlordioxyd entwickelt werden kann, wenn das Schwefeldioxyd, gemischt mit 90—95 % Luft in feiner Verteilung und mit mäßiger Geschwindigkeit in die Lösung eingeführt wird. Die Reaktion soll nach folgendem Schema in zwei Stufen vor sich gehen:

Tabelle 9. Die Reduktion von Natriumchlorat mit Schwefeldioxyd und Säure.

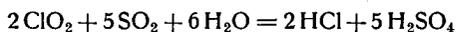
Versuch Nr.	Verwendete Säure	Normalität	Chloratkonzentration %/o	Reaktionszeit Minuten	Ausbeute ClO ₂ %/o	Ausbeute Cl ₂ %/o	Chloridrest im Generator %/o
1	Salzsäure	0,2	25	60	13,4	19,2	
2	Salzsäure	0,5	25	45	20,9	14,3	
3	Salzsäure	1	25	30	25,8	13,5	
4	Salzsäure	2,1	25	50	54,3	58,2	
5	Salzsäure	2,8	25	35	55,5	60	
6	Salzsäure	3,1	25	40	69,7	53	
7	Salzsäure	3,8	25	45	68,3	80,6	
8	Salzsäure	4,8	25	45	64,8	125	
9	Schwefelsäure	0,1	25	75	1,9	21,7	75,5
10	Schwefelsäure	0,45	25	70	13,4	20,2	70,5
11	Schwefelsäure	1,35	25	75	20,6	13,9	65,7
12	Schwefelsäure	2,25	25	75	25,8	11,4	61,7
13	Schwefelsäure	3	25	60	52	—	47,5
14	Schwefelsäure	5	25	35	62,5	—	37,5
15	Schwefelsäure	2,3	23	30	25,8	11,4	61,7
16	Schwefelsäure	2,3	35	60	51,6	11	38,3
17	Schwefelsäure	2,3	50	95	64,1	9,7	25
18	Schwefelsäure	2,3	80	110	77	7,1	15,4



Die 2. Reaktion (2) soll außerordentlich schnell verlaufen, wenn eine Säure von hoher Konzentration in der Lösung vorliegt, da durch diese das entstehende Wasser gebunden wird. In schwach saurer Lösung, die eine weitere Hydratisierung von Schwefeldioxydmolekülen begünstigt, ist nämlich eine rasche Reduktion der primär gebildeten chlorigen Säure möglich:



Die Salzsäure kann gemäß den bekannten Gleichungen wieder auf das Chlorat einwirken und damit zu unerwünschter Chlorbildung führen. Die Arbeiten von *Holst* sind so vollständig, daß in dieser Arbeit nur noch versucht wurde, die Chlordioxyddarstellung auf möglichst rationelle Art für die Chloritgewinnung nutzbar zu machen. Es fragt sich, ob z. B. durch eine größere Schwefeldioxydkonzentration (50 Vol. %) eine vermehrte Bildung von Chlordioxyd in der Zeiteinheit möglich wäre. Für diese Versuche Nr. 9—18 wurde aus Sicherheitsgründen nach dem Reaktionsgefäß ein Überschuß an Sekundärluft eingeführt. In einer ersten Versuchsreihe mit 2,25 n Schwefelsäure konnten die Angaben von *Holst* bestätigt werden, nach welchen mit zunehmender Chloratkonzentration eine bessere Chlordioxydausbeute mit geringer Chlorentwicklung erreicht wird (Versuche Nr. 15—18). Dieselbe Erscheinung ist auch mit steigender Säurekonzentration (Nr. 9—14) zu beobachten, indem bei Anwendung einer Konzentration von 3 Äquivalenten Schwefelsäure die Bildung von Chlor ganz unterdrückt wird. Wenn dabei im besten Fall (Nr. 14) noch 37,5 % Chloridion im Reaktionsgefäß zurückbleiben, so ist diese Tatsache wahrscheinlich auf eine Reaktion zwischen Schwefeldioxyd und Chlordioxyd zurückzuführen, die bei schwacher Säurekonzentration stattfindet:



Nach *Holst* ist eine Umsetzung in der Gasphase bei Zimmertemperatur nicht zu erwarten.

Aus den angeführten Versuchen kann geschlossen werden, daß sich eine Beschleunigung der Reaktion durch eine Erhöhung der Schwefeldioxydkonzentration nicht durchführen läßt. Dagegen ist es eventuell möglich, durch Erhöhung der Reaktionstemperatur einen rascheren Gasaustausch zu bewirken. Zu diesem Zwecke wurden einige Versuche ausgeführt und zwar in einer verbesserten Versuchsanordnung (Fig. 6).

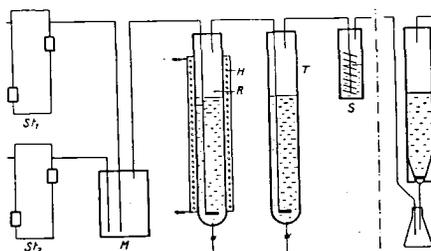


Fig. 6. Apparat zur Darstellung von Chlordioxyd und Natriumchlorit.

Während die Gefäße für die Zuführung von Luft und Schwefeldioxyd unverändert beibehalten wurden, ist das Spiralgefäß durch einen Reaktionsturm (R) und eine Glasfritte (G_1 -Jena) ersetzt worden, wobei die Flüssigkeitshöhe 22 cm betrug, und die gewünschte Temperatur durch einen Heizmantel (H) mit elektrischer Energie konstant gehalten wurde. Zur Absorption der Reaktionsgase diente der mit Natronlauge und Wasserstoffsperoxyd beschickte Turm (T). Für einen Versuch bei 46° ergab die Analyse einen Chloritengehalt von 87 % und einen Gehalt von 13 % Chlorid, welches dem Chlor der Nebenreaktion, die durch die erhöhte Temperatur zur Auswirkung gelangte, entstammt. Bei einer Temperatur von 40° konnten dagegen 24 g Natriumchlorat in 120 Minuten ohne Chlorentwicklung zu Chlordioxyd umgesetzt werden. Eine genaue Verfolgung der Reaktion zeigte, daß die Lösung zweckmäßig nur zu Beginn auf die günstige Temperatur von 40° gebracht werden muß, weil die Reaktionswärme nachher vollständig ausreicht, um diese Temperatur aufrecht zu erhalten.

Nach den Angaben von *Holst* enthält eine zweckmäßige Ausgangslösung 3—4 Mole Natriumchlorat in 7—8 Äquivalenten Schwefelsäure. Nach den hier gemachten Erfahrungen sind aber nur 4 Mole in 5 n Schwefelsäure löslich. Diese Konzentration war auch für eine chlorfreie Chlordioxyddarstellung durchaus ausreichend, um so mehr, als die Säurekonzentration nach der Reaktion von selbst auf 6—7 Äquivalente angestiegen war.

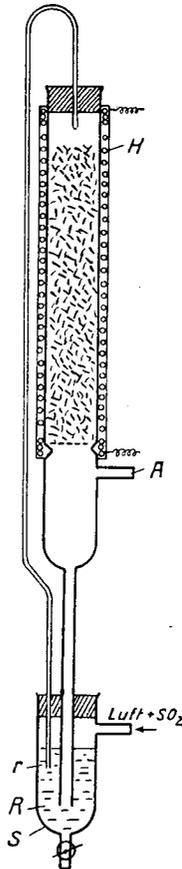


Fig. 7. Kreislaufpumpe zur Darstellung von Chlordioxyd. Maßstab 1:2,5

Obwohl die Anwendung der Glasfritte die beste apparative Lösung für die Gasverteilung darstellt, wurde versuchs halber der von *Jack*.⁹⁵⁾ entwickelte „Laboratory Gas Scrubber“ für die Chlordioxyddarstellung umgebaut (Fig. 7).

Das wie ein Erlenmeyerkolben geformte Ausgleichsgefäß ist durch einen kleinen Saugkolben (S) ersetzt, der gerade diejenige Menge Lösung faßt, die in einigen Stunden verbraucht wird. Die durch den Stutzen eingeführte, mit Schwefeldioxyd vermischte Preßluft treibt das Flüssigkeits-Luft-Gemisch durch das kleine Verbindungsrohr (r) in einen Raschigturm, in welchem der Gasaustausch stattfinden soll. Während die Flüssigkeit durch das weite Rohr (R) wieder in den Saugkolben zurückfließt, wird die nunmehr schwefeldioxydfreie Luft durch den Ansatz (A) in die Absorptionsflaschen der Fig. 6 geblasen, wo das Chlordioxyd in Chlorit umgesetzt wird. Die minimalste für den Flüssigkeitstransport ausreichende Raumgeschwindigkeit beträgt 0,12 ccm/ccm Lösg./sec (400 ccm/Min.), und wenn dabei 5 Vol. % Schwefeldioxyd mit Luft gemischt eingeleitet werden, so kann in ca. 3 Stunden eine Chloratmenge von 22 g umgesetzt werden. Diese Kreislaufapparatur bietet also gegenüber der Glasfritte keine Vorteile; neben langsamer Reaktion läßt sich die Geschwindigkeit des Luftstromes nur wenig ändern, da diese von der Bauart der Kreislaufpumpe abhängig ist.

V. Die Trennung von Chlordioxyd und Chlor

Die Abtrennung des Chlors vom Chlordioxyd, über die ebenfalls verschiedene patentierte Verfahren, insbesondere der Mathieson Alkali Works existieren, kann prinzipiell nach zwei verschiedenen Methoden vorgenommen werden, nämlich auf rein physikalischem Wege, indem sich unterscheidende physikalische Eigenschaften, wie verschiedene Siedepunkte, dazu herangezogen werden, oder

⁹⁵⁾ Chemistry and Industry 31, 290 (1946).

auf chemischem Wege, indem der eine Bestandteil durch eine chemische Bindung aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird.

1. Physikalische Methoden

Da der Siedepunkt von Chlordioxyd bei $+11^{\circ}$ liegt, und der des Chlors bei -35° , wurde schon von *Bodenstein, Hardeck* und *Padelt*⁹⁶⁾ eine Trennung durch fraktionierte Kondensation beschrieben. Zur Nachprüfung dieser Methode wurde in der in Fig. 2 skizzierten Apparatur ein mit Kohlensäureschnee gekühltes Kondensationsgefäß eingeschaltet und die bei der Umsetzung entstehenden Gase bei -30° hindurchgeleitet. Das Kondensat enthielt 87 % der gesamt entwickelten Chlordioxydmenge und nur 7 % des entstandenen Chlors. In den Absorptionsflaschen wurden 84 % des Chlorgases gefunden, während je 8 % beider Gase im Reaktionsgefäß zurückgeblieben waren. Trotz dieser guten Resultate wurde von weiteren Versuchen abgesehen, weil flüssiges Chlordioxyd schon in Berührung mit Spuren von Staub explodiert und sich das Verfahren daher nur für sehr kleine Mengen eignet.

2. Chemische Methoden

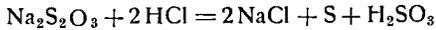
Aussichtsreicher scheinen die Methoden, die nur das Chlor aus dem Gasgemisch entfernen, um das Chlordioxyd in der gewünschten Absorptionslösung in einem Arbeitsgang aufzufangen.

*Cunningham*⁹⁷⁾ hat sich die Anwendung einer Lösung von feinverteiltem Schwefel patentieren lassen, aus welchem gleichzeitig mit dem absorbierten Chlor wieder Salz- und Schwefelsäure gebildet werden soll. Um die Brauchbarkeit dieser Methode nachzuprüfen, wurde eine Anzahl Versuche in der in Fig. 2 angeführten Apparatur ausgeführt, indem noch eine Waschflasche eingebaut wurde. In der ersten Spiralwaschflasche wurde die Schwefelösung, in der zweiten und dritten die übliche Analysenlösung vor-

⁹⁶⁾ Z. anorg. Ch. 147, 235 (1925).

⁹⁷⁾ U.S.P. 2 317 443 (1946).

gelegt. Bei einem Versuch mit feinverteiltem Schwefelpulver in Wasser wurde überhaupt keine Trennung erzielt. Eine solche gelang erst mit einer kolloidalen Lösung, die auf pH 7 gepuffert wurde. Dieser kolloidale Schwefel wurde gemäß der folgenden Gleichung dargestellt:



Es zeigte sich, daß Natriumacetat zur Pufferung unbedingt notwendig ist, um die sich bildenden Säuren zu binden, die sonst nach der obenstehenden Gleichung Schwefeldioxyd entwickeln. Die günstigsten Resultate, die mit dieser kolloidalen Schwefellösung erreicht wurden, ergaben eine Abtrennung von 39 % des im Gemisch vorhandenen Chlordioxyds, während der andere Prozentanteil in der Schwefellösung absorbiert und zerstört wurde.

Eine andere Methode verwendet zur Abtrennung Calciumhydroxyd. Nach einer Patentschrift der Mathieson Alkali Works verläuft die Reaktion zwischen Chlor und Erdalkalihydroxyden schneller als die Reaktion zwischen Chlordioxyd und diesen Stoffen. Die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit sollen genügend groß sein, um eine gute Trennung der beiden Gase zu ermöglichen. Die selektive Absorption von Chlor wird vor allem durch die wirksame Berührungszeit und durch das anwesende Wasser beeinflusst. Die Gefahr, daß Chlordioxyd ebenfalls absorbiert wird, wächst mit zunehmender Berührungsdauer und steigendem Wassergehalt.

Der erste Versuch zur Trennung von Chlordioxyd und Chlor wurde daher mit einer möglichst gesättigten Lösung von Calciumhydroxyd ausgeführt, welche sich in zwei gewöhnlichen Gaswaschflaschen, vor den Spiralwaschflaschen der Apparatur in Fig. 2 befand (Tab. 10, Versuch Nr. 1). Es wurde versucht, möglichst die im ersten Beispiel der Patentschrift⁹⁸⁾ angeführten Bedingungen einzuhalten, nach welchen die Einföhrungsröhrchen der Gaswaschflaschen 2,5 cm in den Calciumhydroxydschlamm eintauchen sollen. Die entwickelten Gase wurden in der üblichen Art und Weise mit 545 ccm Spülluft pro Minute aus dem System entfernt. Die

⁹⁸⁾ D. R. P. 657554 (1938); U. S. P. 2036311 (1936).

*Tabella 10. Versuche zur Trennung von Chlordioxyd und Chlor mittels Calciumhydroxyd
(Reaktionstemperatur 20°)*

Versuch Nr.	Art des verwendeten Calciumhydroxyd	Trennungsgapparat Bemerkungen	Luft- geschwindigkeit ccm / Minute	Adsorbierte ClO ₂	Gasmenge in % Cl ₂
1	Aufschlammung	Gaswaschflasche, Einführungsrohr 2,5 cm eingetaucht	545	65	93,4
2	Aufschlammung	Gaswaschflasche, Einführungsrohr 2,5 cm eingetaucht	1900	48,7	81
3	Aufschlammung	Gaswaschflasche, Einführungsrohr an der Oberfläche	2000	27	86
4	pulvertörmig	Drehrohr 60 cm lang, 46 mm Φ Oberfläche 330 cm ²	1000	15	100
5	pulvertörmig	Drehrohr 55 cm lang, 46 mm Φ Oberfläche 276 cm ²	1000	6	100
6	pulvertörmig	Rohr (unbeweglich)	500	24	100
7	pulvertörmig	Oberfläche	1000	29,4	100
8	pulvertörmig	Oberfläche	2000	12	100
9	pulvertörmig	Oberfläche	400	30,5	100
10	pulvertörmig	Oberfläche	1000	8,8	100
11	pulvertörmig	Oberfläche	1000	23	100
12	pulvertörmig	Oberfläche	1400	13,3	100
13	pulvertörmig	Oberfläche	1700	5,5	100

Analyse zeigte, daß 93,4 % der gesamten Chlormenge absorbiert wurden, während gleichzeitig auch 64 % des Chlordioxydgehaltes in den Waschflaschen zurückgehalten worden war. Im nächsten Versuch (Nr. 2) wurde die Luftgeschwindigkeit auf 1900 ccm/Minute erhöht, wodurch die absorbierte Chlordioxydmenge auf 48,6 % gesenkt werden konnte, dafür aber nur 81 % der Chlormenge entfernt wurden. Durch eine Verkürzung der Berührungszeit scheint also in diesem Fall keine Verbesserung mehr möglich, weshalb im nächsten Versuch (Nr. 3) die Gaseinführungsröhrchen nach der Vorschrift im zweiten Beispiel der Patentschrift, nur noch bis an die Oberfläche des Schlammes geführt wurden. Das Ergebnis war, daß 86 % des Chlors und auch 27 % des Chlordioxyds zurückgehalten wurden. Da jedoch so immer noch zu viel Chlordioxyd verloren geht, wurde für die Versuche Nr. 4 und 5 ein Drehrohr direkt hinter das Reaktionsgefäß geschaltet und mit einem Elektromotor mit 50 Umdrehungen pro Minute gedreht. Bei einer Länge von 600 mm und einem Durchmesser von 46 mm betrug die aktive Oberfläche des trockenen Calciumhydroxyds ca. 330 cm². Die Gaseinführungsstutzen dienten zugleich der Lagerung und liefen in Verbindungsstücken aus Polyvinylkautschuk. Die Ergebnisse waren überraschend gut. Nur 15 % des Chlordioxyds wurden zurückgehalten und dabei das ganze Chlor absorbiert. In Versuch Nr. 5 wurde die aktive Oberfläche des Drehrohres auf 276 cm² verkleinert (Länge 550 mm, 45 g Calciumhydroxyd). Es gelang damit den Verlust an Chlordioxyd auf 6 % zu reduzieren. Von weiteren Versuchen mit dem Drehrohr wurde abgesehen, weil die Verbindungsstellen sehr schwer dicht zu halten sind und daher unkontrollierbare Mengen an Sekundärluft einströmen. Überdies wurden, wie die Versuche Nr. 6—13 gezeigt haben, mit einem ruhig stehenden Rohr von 450 mm Länge und 40 mm Durchmesser bei kleinerer Oberfläche dieselben Resultate erzielt. So wurde in Versuch Nr. 10 bei 50 cm² Oberfläche und einer Luftgeschwindigkeit von 1000 ccm/Minute 8,8 % Chlordioxyd absorbiert und in Versuch Nr. 13 bei 100 cm² und 1700 ccm/Minute ergab sich nur noch ein Verlust von 5,5 %.

VI. Die Reduktion von Chlordioxyd zu Chloritium mit verschiedenen Reduktionsmitteln

Infolge des unstabilen Charakters des Chlordioxyds ist es nicht möglich, dieses in großen Mengen darzustellen und aufzubewahren. Man ist vielmehr genötigt, das Produkt in einem Absorptionsmittel, beispielsweise Alkalihydroxyd aufzufangen, d. h. mit anderen Worten Chlorit herzustellen.

Zur Herstellung von Natriumchlorit in größeren Mengen eignet sich am besten das Verfahren mit Natronlauge und einem Reduktionsmittel, durch welches das absorbierte Chlordioxydgas direkt zu Chloritium reduziert wird. Aus den an anderer Stelle (Analyse, Seite 36) angeführten Tatsachen ergibt sich, daß eine vollständige Reduktion von Chlordioxyd ohne Bildung von Nebenprodukten vorteilhaft mit Wasserstoffsuperoxyd ausgeführt wird. Das Verfahren ist aber nicht wirtschaftlich, weil das Reduktionsmittel im Überschuß angewendet werden muß und nachher verloren geht. Wegen der hohen Anforderungen, die an ein gutes Reduktionsmittel gestellt werden, ist die Zahl der anwendbaren Stoffe beschränkt. Die Reduktion soll ohne Chloratbildung zu Chlorit führen, aber doch nicht so kräftig wirken, daß bis zur Chloridstufe reduziert wird. Zur einfachen Gewinnung von Natriumchlorit müssen die auftretenden Oxydationsprodukte leicht abtrennbar sein, was infolge der leichten Löslichkeit des Chlorites Unlöslichkeit oder zumindest Schwerlöslichkeit bedingt. Um eine schnelle Reduktion zu gewährleisten, ist eine feine Verteilung des Reduktionsmittels unbedingt notwendig, wobei dasselbe vorteilhaft in Lösung zur Anwendung gelangt.

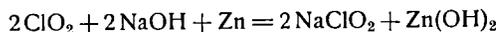
In der folgenden Tabelle Nr. 11 sind einige orientierende Versuche angeführt worden, wobei aber nur besonders günstige Fälle untersucht wurden und daher auch kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben werden kann. Für die Darstellung und Absorption wurde die bereits beschriebene Apparatur in Fig. 6 verwendet. Als einzige Ergänzung ist eine Sicherheitswaschflasche (S) zu erwähnen, welche bei einigen Versuchen das nicht absorbierte Chlorid auffangen sollte. Das Chlordioxyd wurde durch einen Luftstrom

(Gehalt 5 Vol. %) mit einer Raumgeschwindigkeit von 0,033 ccm/ccm Lösg./sec aus dem Generator in die Absorptionsgefäße geblasen.

1. Nascierender Wasserstoff

Unter den Metallen, die mit Natronlauge unter reger Wasserstoffbildung reagieren, scheinen Zink und Aluminium infolge ihres negativen Charakters sehr geeignet zu sein⁹⁹). Zudem sind die entstehenden Hydroxyde schwerer löslich als Natriumchlorit und daher auch leicht abtrennbar.

Leider reagiert Zinkstaub bei Zimmertemperatur nur schwer mit Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung. In Versuch Nr. 1 (Tab. Nr. 11) ist der Chloritanteil der total absorbierten Chlormenge nur 0,5 %. Ein großer Teil (20 %) des Chlordioxyds wurde gar nicht absorbiert und unverändert in der Sicherheitsflasche (S) aufgefangen (Kolonne 9). Die in Versuch Nr. 2 verwendeten Zinkflitter reagierten erst bei 55° mit der Natronlauge und vermochten die Chloritgewinnung nicht wesentlich zu verbessern. Die in der Patentschrift von *Erbe* angeführte Reaktionsgleichung



kommt also nur sehr schwer zum Ablauf.

Mit einer stöchiometrischen Menge Aluminiumblech (Nr. 3), das sich über dem Gaseintritt befand, verlief die Wasserstoffentwicklung so stürmisch, daß sich die Lösung erwärmte und daß ein Teil des Chlordioxyds (8,3 %) entwich. Die erhöhte Temperatur erniedrigt die Gaslöslichkeit und bewirkte wahrscheinlich auch die starke Reduktionswirkung, die über die Chloritstufe hinaus direkt zur Chloridbildung führte (72 %). Mit kleineren Mengen an Reduktionsmittel (Nr. 4 und Nr. 5) konnte der Chloritanteil der Absorptionslösung verbessert werden. Die Ergebnisse sind aber nicht besonders vorteilhaft, weil durch Einleiten von Chlordioxyd in Natronlauge dieselben Reaktionsprodukte erhalten werden.

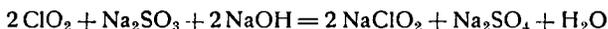
⁹⁹) *Erbe*, D.R.P. 744 369 (1944).

Tabella 11 Die Reduktion von Chloritoxyd mit verschiedenen Reduktionsmitteln in Natronanlage und Bicarbonat.

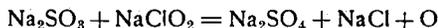
Ver- such Nr.	Reduktionsmittel	Gehalt an Reduk- tionsmittel bezogen auf stöchiometrische Menge = 1	Normalität der NaOH (NaHCO ₃)	Tem- peratur °C	Reaktions- zeit Minuten	Reaktionsprodukte		Nicht adsorbiertes ClO ₂ %	
						ClO ₂ '	Cl'		
1	Zinkstaub	1	2,5	20	75	0,5	19	61	20
2	Zinkfitter	1/2	2	55	30	5,5	31,5	41,5	19
3	Aluminiumblech	1	2,5	90	45	10,7	9,3	72	9,3
4	Aluminiumdraht	1/5	2	50	45	12,8	42,8	42,8	1,8
5	Aluminiumblech	1/10	2,5	47	45	29	62,9	1,7	5,7
6	Natriumsulfit	1/2	0,65	45	45	75,7	—	24,7	—
7	Natriumsulfit	1/3	1,3	45	60	78,9	—	21,4	—
8	Natriumsulfit	1/4	2	49	60	90	—	10,1	—
9	Natriumsulfit	1/5	2,5	50	60	85,2	6,7	8,3	—
10	Manganoxydul	2	2,5	20	30	49,8	21,2	—	29,8
11	Petrolkoks	24	0,83	35	60	39	27,1	33,9	—
12	Petrolkoks	16,9	0,83	35	45	66,5	11,6	19,9	—
13	Petrolkoks	12	0,83	35	30	54,8	13,7	29,5	0,6
14	Petrolkoks	8,4	1,66	35	30	53,4	10,6	35,7	—
15	Petrolkoks	1	0,8	32	30	50,2	34,8	11,9	3,4
16	Wasserstoff- superoxyd	1,7	(2)	25	90	98,7	1,3	—	—
17	Wasserstoff- superoxyd	1,7	(2)	25	115	99,4	0,6	—	—

2. Natriumsulfit

Nach dem Verfahren von *Vincent*¹⁰⁰⁾ sollte sich Chlordioxyd mit Natriumsulfit und Natronlauge zu 81 % in Chlorit umwandeln lassen:



Die Nachprüfung dieser Methode (Versuche Nr. 6—9) ergab die Tatsache, daß sich das eingeleitete Chlordioxyd spontan und ohne Chloratbildung zu Chlorit umsetzt, so daß im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Versuchen auch kein Chlordioxyd aus der Absorptionslösung entweicht. Das beste Resultat (Versuch Nr. 8) konnte mit 2 n Natronlauge erreicht werden, wobei 90 % des Chlordioxyds zu Chlorit reduziert wurde. Bei allen Versuchen wurde das Chlordioxyd bis zum vollständigen Verbrauch des Sulfites eingeleitet, weil Chlorit auch nach der Reaktionsgleichung



weiter zu Chlorid reduziert werden kann. Die Erschöpfung der Lösung an Sulfit ist deutlich an der Gelbfärbung der Absorptionslösung erkennbar, womit die bekannte Nebenreaktion einsetzt:



Leider ist eine Reduktion von Chlordioxyd mit Natriumsulfit für die Gewinnung von Natriumchlorit sehr wenig geeignet, weil das gebildete Natriumsulfat infolge seiner guten Löslichkeit sehr schwer vom Chlorit abzutrennen ist.

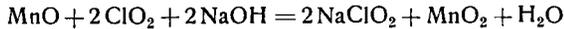
3. Manganoxydul

Ein vortreffliches Reduktionsmittel scheint Manganoxydul zu sein, weil es nach der Reaktion mit Chlordioxyd zu Chlorit aus dem entstehenden Braunstein, welcher sich durch eine einfache Filtration von der Absorptionslösung abtrennen läßt, regeneriert werden kann¹⁰¹⁾.

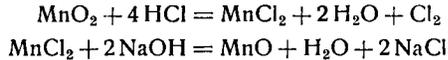
¹⁰⁰⁾ *Erbe*, D.R.P. 668 139 (1938).

¹⁰¹⁾ *Cunningham*, D.R.P. 700 917 (1941).

Reduktion:



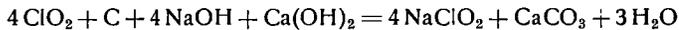
Regeneration:



Zur Darstellung von möglichst aktivem Manganoxydul wird der Braunstein fein pulverisiert und im Wasserstoffstrom auf 280° erhitzt, wobei auch beim Auskühlen keine Luft auf das erhaltene graugrüne Pulver einwirken darf. Diese Luftempfindlichkeit äußert sich auch in der schlechten Reduktionswirkung, weil 21,2 % des Chlordioxyds zu Chlorat oxydiert wird und 29,8 % unzersetzt aus der Lösung entweicht (Versuch Nr. 10). Dabei wurde die doppelte Menge des notwendigen Reduktionsmittels angewendet und nur 30 Minuten lang mit einer Raumgeschwindigkeit von 0,033 ccm/ccm Lösung/sec belüftet (5 Vol. % ClO₂ in Luft).

4. Kohlenstoff

*Vincent*¹⁰²⁾ hat ein kohlenstoffhaltiges Reduktionsmittel zum Patent angemeldet. Nach seinen Angaben sollen sich Koks, Kohle, Sägespäne, Cellulose, Zucker usw. zusammen mit mäßig konzentrierter Natronlauge zur Reduktion eignen. Als Reaktionsgleichung wurde vorgeschlagen:



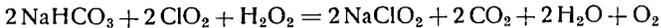
Die Mitverwendung von Calciumhydroxyd hat den Zweck, statt der schwer vom Chlorid zu trennenden Soda, ein schwerlösliches Carbonat entstehen zu lassen. Die Nebenreaktion zu Chlorat ist auch hier zu erwarten, weil nach den Angaben des Verfassers nur 62 % des Chlordioxyds reduziert werden soll, und der übrige Anteil gelöst bleibt oder entweicht.

¹⁰²⁾ D.R.P. 668 140 (1938).

Für die Versuche dieser Arbeit wurde fein pulverisierter Petrolkoks (0,4—1,5 mm), mit einem Koksgehalt von 99 % in Natronlauge suspendiert. Gemahlener Koks, von der Korngröße unter 0,5 mm, kann auch mit Netzmitteln nicht in Suspension gebracht werden. Um eine gute Verteilung zu gewährleisten und vor allem ein Absitzen zu verhindern, wurde die Absorptionskolonne II (Fig. 6) verwendet, in welcher die Glasfritte durch eine Trichterfritte im Boden der Kolonne ersetzt ist. Trotzdem ein Entweichen von Chlordioxyd verhindert werden konnte (Versuche Nr. 11—15), waren die Verluste durch Chlorat- und Chloridbildung sehr groß, welche selbst durch Verwendung von wenig Reduktionsmittel nicht vermieden werden konnten.

Nach diesen Ergebnissen, welche mit den verschiedensten Reduktionsmitteln erzielt wurden, ist die bereits früher beschriebene Methode mit Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd immer noch unübertroffen, da schon mit der stöchiometrischen Menge Reduktionsmittel eine sichere und rasche Umsetzung eintritt, ohne daß die Natronlauge ganz verbraucht werden muß.

Interessant wäre vielleicht der Ersatz von Natriumhydroxyd durch ein wirtschaftlicheres Alkali, wie z. B. Natriumbicarbonat¹⁰³), gemäß der Gleichung:



Es ergab sich, daß die Reduktion mit Bicarbonat langsamer verläuft (Versuche Nr. 16 und 17) und deshalb auch mehr Wasserstoffsuperoxyd benötigt. Mit einer Menge, die das 1,7fache der stöchiometrischen Menge beträgt, ließ sich die Reduktion fast quantitativ ausführen, wobei aber der Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd in drei Portionen erfolgte, und zwar jedesmal dann, wenn die Erschöpfung der Lösung an Reduktionsmittel an der Gelbfärbung der Absorptionslösung erkenntlich wurde. Zur Gewinnung von Natriumchlorit ist es ferner wichtig, daß das Bicarbonat vollständig umgesetzt wird, da jede Restmenge dieses Stoffes, infolge der ähnlichen Löslichkeit, sehr schwer vom Chlorit abzutrennen ist.

¹⁰³ Soule, U.S.P. 2 332 180 (1945).

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.

Lebenslauf

Ich wurde am 15. Januar 1920 in Basel geboren. Primar-, Sekundar-, sowie zwei Jahre Kantonale Handelsschule besuchte ich in Zürich.

Im Jahre 1936 trat ich in die Firma Pfenninger & Cie., AG., Wädenswil ein, um die Tuchfabrikation zu erlernen. Nach einer zweijährigen Lehrzeit absolvierte ich drei Semester an der höheren Textilfachschule in Cottbus (Deutschland).

Im Herbst 1941 bestand ich die freie Eidg. Maturitätsprüfung in St. Gallen und begann darauf das Chemiestudium an der E.T.H., wo ich im Frühling 1945 das Diplom erwarb. Seit dieser Zeit führte ich im Technisch-Chemischen Laboratorium bei Herrn Prof. Dr. A. Guyer die vorliegende Promotionsarbeit aus.

Zürich, den 1. Juli 1947.