

## Zur Entstehung von Salzsäure aus Chlor und roher Braunkohle.

Von Dr. REINAU, Steglitz.

(eingeg. 10. April 1926.)

Zu den Ausführungen der Herren Neumann und Domke auf S. 369 dieses Jahrganges dieser Zeitschrift möchte ich kurz einige Bemerkungen hinzufügen, soweit es die Entstehung von Salzsäure betrifft, wenn man Chlor auf rohe Braunkohle einwirken läßt.

Als Leiter des Versuchslaboratoriums der consolidierten Alkaliwerke, Westereggeln, hatte ich gegen Kriegsende den Auftrag, Verwendungsmöglichkeiten von Chlor zu bearbeiten. Im Verlaufe verschiedener Untersuchungen wurden auch Paraffine chloriert. Da damals in Deutschland zur Gewinnung von Paraffinen hauptsächlich Braunkohlen gewisser Vorkommen in Betracht kamen, machte ich den Versuch, einfach, anstatt Paraffine zu chlorieren, unmittelbar das Chlor auf das in der rohen Braunkohle enthaltene Paraffin einwirken zu lassen. Bei diesen Versuchen ergab sich das, was den Inhalt der Deutschen Patentschrift 337 098 ausmacht.

In Anbetracht der Wohlfeilheit roher Braunkohle und der großen Reinheit der gewonnenen gasförmigen Salzsäure, die sofort nach der Luftverdrängung aus der Apparatur 100%ig anfiel, ist über den Entstehungsmechanismus keine weitere Untersuchung gemacht worden. Es wurde lediglich festgestellt, daß die Reinheit der Salzsäure nach einiger Zeit geringer wurde, indem sie mehr und mehr Chlor beigemischt enthielt, und deshalb wurde der Vorschlag gemacht, die Braunkohle im Gegenstrom zum Chlorstrom zur Anwendung zu bringen.

Meine damalige Vorstellung war die, daß, wenn der Chlorierungsvorgang der Paraffine oder der sonst noch in der Kohle vorhandenen Wasserstoffatome beendet wäre, dann sei auch die Wirkung der betreffenden Kohlen zu Ende. Daß das Wasser, welches ja als Feuchtigkeitsgehalt immer in der rohen Braunkohle enthalten ist, bei dem Vorgange eine Rolle spiele, ist damals nicht berücksichtigt worden. Es wäre immerhin gelegentlich von Interesse, wenn die beiden genannten Gesichtspunkte geprüft würden. Ich glaube, es könnte dies ganz einfach gelegentlich geschehen, wenn jemand, der zufälligerweise reine gasförmige Salzsäure zum Arbeiten im Laboratorium benötigt, die er gewissermaßen aus einer Flasche mit flüssigem Chlor ganz beliebig abzapfen will, dazu das Verfahren des angegebenen Patentes benutzt, also rohe Braunkohle als Vermittlungsstoff. Es wäre nur nötig, den Wasser- oder Paraffingehalt, gegebenenfalls auch den Gesamtwaterstoffgehalt der trockenen verwendeten Braunkohle zu der Menge der erzeugten Salzsäure in Verhältnis zu bringen.

Wenn man nicht im Gegenstrom arbeitet, läßt die sich selbst einstellende Reaktionstemperatur von etwa 80—90° allmählich nach, und zwar dann, wenn mehr und mehr nicht umgesetztes Chlor neben der Salzsäure erscheint.

Was die auftretende Wärme anlangt, so wurde sie von mir einsteils als Chlorierungswärme, andernteils als Lösungswärme der entstandenen gasförmigen Salzsäure in der Feuchtigkeit der rohen Braunkohle aufgefaßt.

Auf jeden Fall unterscheidet sich die Entstehungsweise der Salzsäure durch Einwirkung von Chlorgas auf rohe Braunkohle gemäß D. R. P. 313 875 von den Verfahren, welche die obengenannten Herren hauptsächlich bearbeiteten dadurch, daß bei Braunkohle keine Temperaturen über 100° nötig sind, um völlig reinen Chlorwasserstoff zu erhalten, während bei Anwendung von Holzkohle, Koks oder aktiver Kohle, solch reiner Chlorwasserstoff erst bei etwa 350° erhalten wird.

Daß die hier geschilderte Gewinnungsweise von Salzsäure aus gasförmigem Chlor und roher Braunkohle etwas grundsätzlich Neues war, scheint auch daraus hervorzugehen, daß binnen etwa 3 Wochen der gestellte Anspruch der Patentschrift, ohne Änderung oder Erwähnung von entgegenstehender Literatur als auslegereif bezeichnet wurde und auch zum Patente führte, so wie es jetzt lautet.

[A. 78.]

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Analyse von Chloriden durch Überführung in Carbonate bzw. Oxyde mittels Oxalsäure.

Von WILHELM MOLDENHAUER (gemeinsam mit E. KLEIN).  
Chemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 29. März 1926.)

Die Beobachtung, daß beim Eindampfen von Natriumchloridlösung mit Oxalsäure Salzsäure entweicht, und man beim Glühen des Rückstandes das Chlorid mit mehr oder weniger Carbonat vermischt erhält, wurde schon im Jahre 1838 von F. von Kobell<sup>1)</sup> gemacht und im gleichen Jahre von Doeberleiner<sup>2)</sup> bestätigt, der noch weiter fand, daß auch salpetersaures Natrium in analoger Weise durch Oxalsäure zersetzt wird.

Es handelt sich hier um die Austreibung einer starken, aber leicht flüchtigen, durch einen Überschuß einer schwächeren, aber weniger leicht flüchtigen Säure, wobei also Siedepunkt und Massenwirkung eine Rolle spielen.

Vorausgesetzt, daß die Vertreibung der Salzsäure quantitativ durchführbar ist, ohne einen allzu großen Überschuß an Oxalsäure zu erfordern, könnte diese Reaktion in der analytischen Chemie überall da zur Anwendung kommen, wo es sich um die Überführung von Chloriden in Carbonate oder Oxyde handelt.

Bisher hat das Glühen mit Oxalsäure nur Eingang in die analytischen Laboratorien der Kali-Industrie gefunden, um aus magnesiumchloridhaltigen Kaliumchloridlösungen das Magnesium in Form von Oxyd zu entfernen<sup>3)</sup>, doch liegt über die Zuverlässigkeit und allgemeine Brauchbarkeit dieser an sich äußerst einfachen und bequemen Trennungsmethode keine nähere Untersuchung vor. Auch läßt sich aus der Zersetzung von Magnesiumchlorid nicht ohne weiteres auf diejenige anderer Chloride schließen, da Magnesiumchlorid infolge stark hydrolytischer Spaltung seine Säure zweifellos leichter abgeben wird als nicht hydrolytisch gespaltene Chloride.

Um einen Überblick über die Brauchbarkeit einer derartigen Methode zu gewinnen, wurden zunächst Versuche mit den Chloriden der Alkalien, des Magnesiums und Calciums angestellt, über deren Ergebnisse hier kurz berichtet werden soll.

#### 1. Natriumchlorid.

Es wurde ermittelt, daß bei Anwendung von etwa 6 bis 8 g Oxalsäure auf 1 g Natriumchlorid schon durch einmaliges Abdampfen die Salzsäure restlos entfernt werden kann. Die weitere Überführung des zunächst gebildeten Oxalates in das Carbonat bietet natürlich gleichfalls keinerlei Schwierigkeiten, wie durch die Untersuchungen von Sörensen hinlänglich bekannt ist.

Die Ausführung einer derartigen Bestimmung gestaltete sich folgendermaßen:

<sup>1)</sup> J. prakt. Ch. 1838, I. Serie 14, 379.

<sup>2)</sup> Ebenda 1838, I. Serie 15, 317.

<sup>3)</sup> Lunge-Berl., Chem. techn. Unters.-Meth., 7. Aufl., I, 1034.

0,4—0,5 reinstes Natriumchlorid (Mercksches Natr. chlorat. puriss. fus. pro analysi.) werden in einer 50 ccm fassenden Platinschale mit 20—30 ccm destilliertem Wasser gelöst und etwa 3—4 g reinster kristallisierter Oxalsäure hinzugefügt. Man erhitzt auf einem Sandbade, dampft ziemlich schnell bis auf ein 3—5 ccm betragendes Volum, dann langsam bis zur völligen Trockne ein. Nun erhitzt man wieder stärker, wobei die noch vorhandene freie Oxalsäure sich zunächst in Form feiner weißer Nadelchen oben auf das in der Schale befindliche Natriumoxalat setzt oder an den oberen Rand der Schale sublimiert, schließlich aber unter teilweisem Zerfall in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser völlig verschwindet. Der verbleibende Rückstand wird nun in der üblichen Weise<sup>4)</sup> in Carbonat überführt und letzteres mit  $\frac{1}{5}$  n-Salpetersäure unter Verwendung von Methylorange titriert.

Salpetersäure wurde hier nur deshalb statt der sonst üblichen Salzsäure verwendet, um noch eine Prüfung auf Chlorid folgen lassen zu können, doch erwies sich die Lösung bei allen in der angegebenen Weise durchgeführten Versuchen vollkommen chlorfrei. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse einer Reihe von acht Versuchen, die, ohne daß ein mißlungener Versuch dazwischen läge, hintereinander ausgeführt wurden.

Tabelle 1.

Nr.	Angew. Menge NaCl in g	Zugegebene Oxalsäure in g	Verbrauch an $\frac{1}{5}$ n-HNO <sub>3</sub> in ccm	Gef. Menge NaCl in g
1.	0,5000	3	42,78	0,5002
2.	0,4000	3	34,22	0,4001
3.	0,4000	3	34,20	0,3998
4.	0,4000	3	34,20	0,3998
5.	0,3332	3	28,48	0,3328
6.	0,3517	3	30,10	0,3520
7.	0,3665	3	31,30	0,3660
8.	0,4555	5	38,93	0,4551

Die mitgeteilten Werte zeigen, daß es sich hier um eine völlig quantitativ verlaufende, den höchsten Ansprüchen an Genauigkeit genügende Methode handelt. An sich liegt ja kein großes Bedürfnis vor, Natriumchlorid acidimetrisch zu bestimmen, man könnte sich aber des Natriumchlorids gelegentlich als Urtiter in der Maßanalyse zur acidimetrischen Einstellung von Säuren bedienen, indem man es in der eben beschriebenen Weise in Carbonat überführt. Es ist leicht in höchster Reinheit darzustellen, und seine Überführung in Carbonat nimmt nicht mehr Zeit in Anspruch als das Trocknen des sonst verwendeten Natriumcarbonates. Voraussetzung ist allerdings das Vorhandensein allerreinster Oxalsäure.

## 2. Kaliumchlorid.

Versuche mit Kaliumchlorid nahmen im wesentlichen den gleichen Verlauf wie die eben beschriebenen Versuche. Zu erwähnen wäre höchstens, daß man hier mit geringerem Oxalsäureüberschuß, etwa dem fünffachen der angewendeten Kaliumchloridmenge auskommt. Weiter

Tabelle 2.

Nr.	Angew. Menge KCl in g	Zugegebene Oxalsäure in g	Verbrauch an $\frac{1}{5}$ n-HNO <sub>3</sub> in ccm	Gef. Menge KCl in g
1.	0,4413	2	29,58	0,4411
2.	0,4864	2,5	32,59	0,4859
3.	0,6523	3	43,71	0,6518
4.	0,4451	2	29,86	0,4449
5.	0,5540	3	37,15	0,5540
6.	0,4466	2	29,94	0,4464
7.	0,4510	2	30,24	0,4509
8.	0,4543	2	30,48	0,4545

<sup>4)</sup> Vgl. Sörensen, Z. analyt. Ch. 42, 333 u. 512 [1903], sowie Treadwell, Lehrbuch d. analyt. Ch. II, 513 [1923].

tritt bei der Überführung des Kaliumoxalates in das Carbonat eine stärkere Kohleabscheidung auf, doch läßt sich die Kohle durch mehrmaliges Anfeuchten mit wenig Wasser und nachfolgendes schwaches Glühen leicht entfernen, im übrigen beeinträchtigt die Anwesenheit geringer Kohlenmengen in keiner Weise die nachfolgende Titration. Tabelle 2 enthält wieder, wie vorher, acht hintereinander ausgeführte Analysen.

## 3. Indirekte Bestimmung von Natrium und Kalium.

Da die Einzelbestimmungen von Natrium und Kalium gute Resultate ergeben hatten, so war zu erwarten, daß auch die gleichzeitige Überführung der beiden Chloride in Carbonate zur indirekten Bestimmung von Natrium und Kalium zu brauchbaren Ergebnissen führen würde. Zur Berechnung dient hierbei einerseits die gegebene Summe der Chloride, anderseits die bei der Titration verbrauchte Säuremenge, die einer äquivalenten Menge Chlor entspricht. Tabelle 3 gibt einige in dieser Weise durchgeführte Analysen wieder.

Tabelle 3.

Nr.	Angewandte Menge der Chloride in g	Verbrauch an $\frac{1}{5}$ n-HNO <sub>3</sub> in ccm	Gefunden in g
1.	0,2000 NaCl } 0,2714 KCl }	35,30	0,1997 NaCl 0,2717 KCl
2.	0,2000 NaCl } 0,1852 KCl }	29,51	0,1992 NaCl 0,1860 KCl
3.	0,2000 NaCl } 0,3116 KCl }	38,00	0,2000 NaCl 0,3116 KCl

## 4. Magnesiumchlorid.

Zu den Versuchen diente eine Lösung von reinstem MgCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, deren Magnesiumgehalt durch Titration des vorhandenen Chlorions mittels  $\frac{1}{10}$  n-Silbernitrat ermittelt wurde. Die Überführung des Chlorides in das Oxyd ging ohne jede Schwierigkeit vor sich. Der Rückstand wurde in einem Überschusse eingestellter Salpetersäure gelöst und durch Zurücktitrieren mit Natronlauge unter Verwendung von Methylorange der Verbrauch an Salpetersäure festgestellt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4.

Nr.	Angew. Menge MgCl <sub>2</sub> in g	Zugegebene Oxalsäure in g	Verbrauch an $\frac{1}{5}$ n-HNO <sub>3</sub> in ccm	Gef. Menge MgCl <sub>2</sub> in g
1.	0,2769	2	28,95	0,2766
2.	0,2769	2	28,95	0,2766
3.	0,2769	1,5	29,00	0,2772
4.	0,2769	1,5	29,00	0,2772
5.	0,2769	1,5	28,96	0,2768
6.	0,2769	1,5	28,98	0,2771
7.	0,2769	1,5	28,96	0,2768
8.	0,2769	1,5	28,95	0,2766

Statt zu titrieren, hätte man natürlich auch das erhaltene Oxyd direkt zur Wägung bringen können.

Wie die vorstehend mitgeteilten Analysen zeigen, führt das Glühen mit Oxalsäure, wenn es sich um die Bestimmung des Magnesiumgehaltes reinen wasserhaltigen Magnesiumchlorides oder seiner Lösungen handelt, schnell und sicher zum Ziel.

## 5. Calciumchlorid.

Calciumchlorid verhielt sich beim Glühen mit Oxalsäure genau wie die früher behandelten Chloride. Es wurde von reinstem Carbonat ausgegangen, dieses in Salz-

säure gelöst und schließlich der nach der Behandlung mit Oxalsäure verbleibende, aus Carbonat und Oxyd bestehende Rückstand mit einem Überschuß von Säure versetzt und nach völligem In-Lösung-Gehen mit Natronlauge zurücktitriert. Die erhaltenen, in Tabelle 5 angegebenen Werte lassen nichts zu wünschen übrig.

Tabelle 5.

Nr.	Angew. Menge CaCO <sub>3</sub> in g	Zugegebene Oxalsäure in g	Verbrauch an 1/5 n-HNO <sub>3</sub> in ccm	Get. Menge CaCO <sub>3</sub> in g
1.	0,1558	2	15,55	0,1556
2.	0,2588	3	25,85	0,2587
3.	0,3139	3	31,40	0,3143
4.	0,2737	2,5	27,40	0,2742
5.	0,2600	2,5	25,95	0,2597
6.	0,3010	3	30,05	0,3007
7.	0,2950	3	29,50	0,2952
8.	0,2811	2,5	28,05	0,2807

Auch für die Calciumbestimmung in reinem wasserhaltigen Calciumchlorid oder dessen Lösungen kann die hier angewandte Methode ihrer Schnelligkeit wegen empfohlen werden. Die Titration ist im vorliegenden Falle der Wägung des erhaltenen Rückstandes vorzuziehen, da es bei der Titration gleichgültig ist, ob Oxyd oder Carbonat oder ein Gemisch beider vorliegt, während die beim Wägen notwendige Überführung entweder in reines Car-

bonat oder in reines Oxyd umständlich und zeitraubend ist.

#### 6. Trennung von Magnesium und Kalium.

Um die Trennung des Magnesiums von den Alkalien zu untersuchen, wurde ein Gemisch der beiden Chloride wieder in der üblichen Weise mit Oxalsäure behandelt, der geglühte Rückstand mit Wasser ausgezogen, und in der Lösung das Kaliumcarbonat, im Unlöslichen das Magnesiumoxyd bestimmt. Dabei zeigte es sich, daß der Säureverbrauch bei der Titration des Löslichen stets etwas zu hoch, bei der Titration des Unlöslichen hingegen entsprechend zu niedrig ausfiel. Die Differenz betrug bei Anwendung etwa gleicher Chloridmengen, wie bei den Einzelversuchen, 0,4—0,7 ccm 1/5 n-Salpetersäure, es gingen also stets etwa 1—1 1/2 mg Magnesium mit in Lösung. Wahrscheinlich läßt sich Magnesiumcarbonat im Gemisch mit viel Kaliumcarbonat nicht ohne weiteres quantitativ in Oxyd überführen, oder es tritt beim Lösen eine Umsetzung mit Kaliumcarbonat in das löslichere Magnesiumcarbonat ein. Bei der technischen Kaliumbestimmung spielt zwar das geringe In-Lösung-Gehen des Magnesiums keine Rolle, da bei der nachfolgenden Fällung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid oder Kaliumperchlorat kleine Magnesiummengen nicht stören, für eine quantitative Trennung des Magnesiums von den Alkalien eignet sich diese Trennungsmethode jedoch nicht. [A.69.]

## Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

### I. Wärme- und Kraftwirtschaft. Öfen, Feuerung, Heizung.

Dr.-Ing. Heinrich Koppers, Essen, Ruhr. **Ofen zum Entgasen nicht kokbarer bitumenhaltiger Stoffe bei niedriger Temperatur** mit einer Kammer von rechteckigem Querschnitt, in der die Ausgangsstoffe durch jalouseartige Einsätze gezwungen werden, sich in dünner Schicht nach unten zu bewegen, 1. gek. durch einen senkrechten Schacht (21), in dem die Heizstoffe aufsteigend verbrennen, und einen oberen wagenrechten Kanal (22), der die Verbrennungsgase auf die Länge der Heizwand (11) verteilt. — 2. gek. durch von dem Kanal (22) in die Heizwand (11) hineinragende düsenförmige Röhren (23), die die Gase in das Innere der Heizwand hineinführen. — 3. Ofenanlage, bei der zwei oder mehr Öfen zu einer Ofenbatterie nach Art der Koksöfen vereinigt sind, dad. gek., daß in jeder Destillationskammer (10) symmetrisch zueinander zwei

