

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, Westeregeln, 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 benützt, also rohe Braunkohle als Vermittlungsstoff. Es wäre nur nötig, den Wasser- oder Paraffingehalt, gegebenenfalls auch den Gesamtwasserstoffgehalt 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 einestheils 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 Kobell¹⁾ gemacht und im gleichen Jahre von Doebereiner²⁾ 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 entfernen³⁾, 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 Zersetzbarkeit 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:

¹⁾ J. prakt. Ch. 1838, I. Serie 14, 379.

²⁾ Ebenda 1838, I. Serie 15, 317.

³⁾ Lunge-Berl, Chem. techn. Unters.-Meth., 7. Aufl., I, 1034.