

neben dem Wasserdampf 55 l  $N_2$  durchgeleitet sind, folgt ein  $H_2$ -Defizit von etwa 4,5 l in dieser Zeit.

Dieses Defizit kann nicht von der  $NH_3$ -Bildung herühren; denn die in den letzten 11 Stunden erhaltene  $NH_3$ -Menge beträgt nur 0,111 g, die in 14 Stunden insgesamt erhaltene 0,142 g  $NH_3$ , wozu bloß 0,22 bzw. 0,28 l  $H_2$  verbraucht sein können. Dabei ist hier die für 1 g verbrauchte Kohle gebildete  $NH_3$ -Menge = 11,5 mg genau so groß als sie aus dem N-Gehalt des Materials von 0,95 % folgt, wenn aller gebundene N vom nascenten H zu  $NH_3$  hydriert wird.

2. Gemäß der Annahme, daß der im Gas fehlende Wasserstoff vom Kohlematerial zurückbehalten sei, wurde diese vermutliche Hydrierung verstärkt durch 5 stündiges Erhitzen im schwach feuchten  $H_2$ -Strom bei 500°, wobei beträchtlich mehr flüssige und feste Kohlenwasserstoffe entstanden.

3. Dieses so mit Wasserstoff beladene Material gab nun im scharf getrockneten  $N_2$ -Strom von 5 l/Stunde bei 500° anfangs noch erhebliche Mengen Kohlenwasserstoff und auch nach 1 Stunde noch viel  $CH_4$ : 0,4 %  $CO$ , 0,8 %  $H_2$ , 2,5 %  $CH_4$  neben  $N_2$ .

Hieraus folgt, daß der vorhin im Gas vermißte Wasserstoff vom Material gebunden worden ist und bei 500° allmählich in Form von festen, flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen wieder abgegeben wird.

Nach 7 stündigem Erhitzen im scharf getrockneten  $N_2$ -Strom bei 500° wurde die Zusammensetzung des Gases konstant mit 0,4 %  $CO$ , 0,3 %  $H_2$ , 0,3 %  $CH_4$  neben  $N_2$ .

Diese Mengen sind bei den Berechnungen als pyrogen entstandene bisher schon zugrunde gelegt worden.

4. Wird das so praktisch vollkommen entgaste Material bei 500° mit trockenem  $H_2$ , 5 l/Stunde gesättigt, so treten alsbald wieder flüssige und feste Kohlenwasserstoffe auf und das Gas erreicht nach 3 Stunden die Zusammensetzung:

0,05 %  $CO_2$ , 0,35 % K. W., 0,8 %  $CO$ , 85,5 %  $H_2$ , 6,0 %  $CH_4$ , 7,2 %  $N_2$

Es kann somit dieses Material statt wie bei II, III, A, B, C durch nascierenden Wasserstoff, hier durch zugeführten molekularen  $H_2$  weitgehend hydriert werden.

Eine mittelbare Hydrierung des Kohlenstoffs über  $CO$  hinweg ist hier ausgeschlossen; dagegen ist bei dem großen und spezifischen Einfluß der zugesetzten Metalle die intermediäre Bildung von Carbiden anzunehmen, wie dies auch F. Fischer<sup>6)</sup> und H. Tropsch für die Bildung von Benzin aus  $CO$  und  $H_2$ -Gas an metallischen Katalysatoren angenommen haben.

5. Um beide Arten von Wasserstoff wirken zu lassen, wurden bei 500°  $H_2 + H_2O$ -Dampf (gleiche Vol.) mit 5 l  $H_2$ /Stunde drei Stunden lang übergeleitet. Hierbei entstanden 0,05 g feste, 0,2 g flüssige Kondensate und ein Gas von: 3,5 %  $CO_2$ , 2,3 %  $CO$ , 85,8 %  $H_2$ , 4,0 %  $CH_4$ , 4,4 %  $N_2$ . Die Verminderung der  $CH_4$ -Ausbeute gegenüber (4) erklärt sich aus dem nur halb so großen Partialdruck der zugeführten  $H_2$ , weil dieser bei (5) während der Reaktion mit dem gleichen Volumen  $H_2O$ -Dampf verdünnt ist, bei (4) aber während der Reaktion fast denselben hohen Partialdruck hat, wie ihn die Gasanalyse des abgekühlten Gases ergibt.

<sup>6)</sup> Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 830 [1926].

Der nach  $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$  nascierende H kann hier wenig zur Kohlehydrierung beitragen, weil diese Reaktion durch die Gegenwirkung von  $[H_2]$  stark zurückgedrängt wird. Vergleiche hiermit die Ergebnisse von Tabelle II, III, IV wie oben von 1.

Das Hauptergebnis dieses Abschnittes D, nämlich den Nachweis, daß die mit Mangan und Kobalt aktivierte Kohle bei 500° den molekularen  $H_2$  binden und allmählich in Form von Kohlenwasserstoffen wieder abgeben kann, haben wir schließlich noch durch die Elementaranalyse bestätigt.

Während die Beschickung anfangs auf 100 Teile C enthielt 2 Teile H und 1,27 Teile N, wurden am Schluß dieser Versuche gefunden auf 100 Teile C  $\rightarrow$  3,73 Teile H und 1,27 Teile N. Der Gehalt an N relativ zu C ist somit konstant geblieben, weil in der vorher mit Wasserdampf entgasten Braunkohle der Stickstoff fest in der Kohle gebunden ist und nur nach Maßgabe des Abbaues der Kohle durch Wasserdampf als Ammoniak frei wird. Dagegen wurde der H-Gehalt relativ zu C gesteigert durch die Beladung mit  $H_2$  in den letzten Versuchen 4 und 5.

[A. 326.]

## Über die Abnutzung der kupfernen Vorwärmerrohre in den Laugenvorwärmern der Kaliwerke und den Nachweis kleiner Kupfermengen in konzentrierten Alkalichloridlaugen

von GERHART JANDER, Göttingen, und HANS BANTHIEN, Reyershausen.

(Eingeg. 21. Oktober 1926.)

Ein in der Kaliindustrie viel benutzter Apparat ist der Vorwärmer. Er dient zur Erwärmung der zum Lösen des Chlorkaliums erforderlichen Sole und ist von jeher eine Quelle vieler Reparaturen und Betriebsstörungen gewesen, weil das Material der wärmeübertragenden Flächen rascher Zerstörung ausgesetzt ist. Obwohl es auch eine Reihe von Konstruktionen gibt, die zur Wärmeübertragung gußeiserne Wandungen benutzt, ist doch heute noch auf den meisten Werken die Verwendung von Kupferrohren bzw. Rohren aus hochkupferhaltigen Legierungen üblich. Die Rohre sind in Rohrböden eingewalzt und werden in der Regel von der zu erwärmenden Sole durchströmt und von Dampf umströmt. Die Haltbarkeit der Rohre, welche einen bedeutenden Wert darstellen, ist nicht sehr befriedigend. Auch die Einführung elektrischer Schutzverfahren hat hier nur teilweise eine Verbesserung herbeigeführt. Dabei liegen die Verhältnisse in verschiedenen Betrieben sehr verschieden. Auf manchen Werken konnte durch die Anwendung des Elektro-Schutzverfahrens eine mehrjährige Haltbarkeit erzielt werden, auf anderen Werken aber halten die Rohre nur einige Monate bis zu ihrer vollständigen Zerstörung.

In der Chlorkaliumfabrik der Bergwerksgesellschaft Königshall-Hindenburg lagen die Verhältnisse in dieser Hinsicht besonders ungünstig, und es wurde infolgedessen versucht, den Ursachen der Zerstörung nachzugehen. Eine Überschlagsrechnung ergab, daß die den Vorwärmer verlassende angewärmte Sole im Liter 3–5 mg Kupfer enthalten könnte. Die unmittelbar hinter dem Vorwärmer entnommene Flüssigkeit, deren

Temperatur um 100° herum lag, zeigte eine dunkelbraunrote bis schwarze Suspension und kristallisierte beim Erkalten Alkalisalze aus.

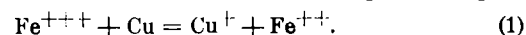
Es war nun zunächst die Frage, welcher von den drei Anteilen das Kupfer enthielt, die Suspension, die Kristalle oder die Lösung. Eine dahingehende, getrennte Untersuchung ergab, daß weder in der Suspension noch in den Kristallen Kupfer nachweisbar war, daß aber die klarfiltrierte Lösung kleine Mengen Kupfer gelöst enthielt, und zwar in der Cupristufe. Das Kupfer konnte darin entweder gar nicht oder nur höchst unvollständig mittels Schwefelwasserstoff ausgefällt werden. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Mertons<sup>1)</sup>, Biltz und Markus<sup>2)</sup> sowie von Dede und Becker<sup>3)</sup>. Beim Versetzen jedoch der durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuerten Flüssigkeit mit wenig Kaliumferrocyanidlösung entstand bei zahlreichen Proben die bekannte rotbraune Färbung bzw. Trübung von Kupferkaliumferrocyanid. Die großen Mengen von Alkalichlorid, welche — offenbar infolge Komplexsalzbildung nach Art der Alkaliquecksilberhalogenide  $R_2[HgHal_4]$  oder Alkalicadmiumhalogenide  $R_4[CdHal_6]$  usw. — die Fällung des Kupfers mittels Schwefelwasserstoff verhindern, sind der Bildung von Kupferkaliumferrocyanid nur günstig. Diese zunächst deutlich erkennbare rötliche Färbung wurde aber fast immer bald wieder überdeckt durch eine nachträglich auftretende grünliche Färbung von Eisenferrocyanid. Ferner überzogen sich in die gelinde gerührte Lösung gebrachte Spiralen aus entfettetem und blankem, eisernem Blumendraht mit einer Schicht von metallischem Kupfer.

Bei der quantitativen Bestimmung des Kupfers verfahren wir in der folgenden Weise. In der mittels Membranfilter<sup>4)</sup> geklärten und schwach angesäuerten Löselaug wurden das Kupfer und Eisen als Ferrocyanide — unter tropfenweise erfolgender Zugabe der Kaliumferrocyanidlösung bei Siedetemperatur — ausgefällt, diese zusammen abermals auf einem Membranfilter gesammelt, quantitativ in eine Schale hinüber gebracht und mit wenig konzentrierter Schwefelsäure zersetzt. Nach dem vorsichtigen Abrauchen der überflüssigen Schwefelsäure wurde das Kupfer in schwach schwefelsaurer Lösung nach den bekannten Vorschriften A. Classens<sup>5)</sup> elektroanalytisch bestimmt. Es wurden 3–4 mg Kupfer pro 1 l Lösung hinter dem Vorwärmer gefunden. Zu Werten derselben Größenordnung für das gelöste Kupfer führte die Elektroanalyse der aufgelösten, dünnen Eisendrahtspiralen, auf denen sich das Kupfer niedergeschlagen hatte. Versuche, das Kupfer colorimetrisch mittels Kaliumferrocyanidlösung zu bestimmen, gaben wegen der erwähnten, nachträglich auftretenden grünlichen Färbung von Eisenferrocyanid keine einwandfreien Resultate.

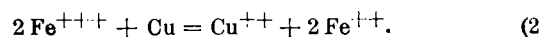
Die Beantwortung der Frage, wieso denn das metallische Kupfer der Vorwärmer von den technischen Löselaugen aufgelöst werden kann, wurde erleichtert durch eine vergleichende Untersuchung der Löselaug vor ihrem Eintritt in den kupfernen Vorwärmer und nach

ihrem Austritt aus demselben. Es stellte sich dabei heraus, daß die „Eintrittslauge“ Eisen in der dreiwertigen Form, die „Austrittslauge“ aber praktisch kein Eisen mehr in der dreiwertigen sondern nur noch in der zweiwertigen Oxydationsstufe enthält. Wir halten aus diesem Grunde das dreiwertige Eisen für die Ursache, daß Kupfer in Lösung geht. Durch besondere Versuche überzeugten wir uns davon, daß eine alkalischchloridhaltige Ferrosalzlösung, die völlig frei von Ferrisalzen ist und zu der der Zutritt von Luftsauerstoff ausgeschlossen ist, blankes, metallisches Kupfer nicht in nachweisbaren Mengen aufzulösen vermag, auch nicht, wenn das Reaktionsgemisch längere Zeit auf 90–100° gehalten wurde.

Die Auflösung des metallischen Kupfers zu einem Cuprisalz durch die technische Löselaug könnte nun nach zweierlei chematischen Formulierungen erfolgen:



Die weitere Oxydation des Cuprosalzes<sup>6)</sup> zu Cuprisalz könnte dann durch den Luftsauerstoff, der etwa in den Löselaugen vorhanden sein mag, vor sich gegangen sein. Oder aber die Weiteroxydation des Cuprosalzes zu Cuprisalz erfolgt durch noch vorhandenes, dreiwertiges Eisen, so daß die Gesamtreaktion nach der folgenden Gleichung 2 vor sich geht:



Im ersten Falle würde also einem Kupfer nur ein zweiwertiges Eisen entsprechen, im zweiten Falle aber zwei Eisen. Es wurde nun durch elektrometrische Titration<sup>7)</sup> — ein anderes maßanalytisches Verfahren ließ sich schlecht ausfindig machen — der unmittelbar hinter dem kupfernen Vorwärmer entnommenen Löselaug mit oxydimetrisch  $3 \cdot 10^{-2} n$  Kaliumbromatlösung wahrscheinlich gemacht, daß die Auflösung des Kupfers wohl nach der zweiten Formulierung vor sich gehen müsse. Bei der Titration unter Luftabschluß und Erwärmung auf etwa 80° zeigte die Projektion des Wendepunktes der bekannten Schwanenhalskurve auf die Achse, welche den Reagensverbrauch angibt, einen Verbrauch von etwa 4 ccm Bromatlösung an. Dem entsprächen etwa 6,7 mg Fe und unter der Annahme, daß die Reaktionsgleichung 2 Gültigkeit hat, 3,8 mg Kupfer. Das ist der Wert, den wir pro 1 l auch gravimetrisch gefunden hatten. Man könnte also danach für die in Lösung gegangene Menge Kupfer dadurch Anhaltspunkte gewinnen, daß man die Austrittslauge und die Eintrittslauge auf ihren Gehalt an zweiwertigem Eisen titriert und die Differenz der beiden Kubikzentimeterzahlen bildet.

Wir glauben nun, der Auflösung des Kupfers der Vorwärmer dadurch begegnen zu können, daß wir die Löselaug vor ihrem Eintritt in den Vorwärmer eine Vorrichtung durchstreichen lassen, welche mit reduzierenden Bestandteilen (Eisenringen, Eisenspänen, Kupferabfällen und dgl.) gefüllt ist<sup>8)</sup>. Bei genügend großer Oberfläche der Reduktionssubstanz wird dann alles etwa vorhandene dreiwertige Eisen in die unschädliche zweiwertige Oxydationsstufe übergeführt und die Auflösung der kupfernen Vorwärmer hintangehalten.

[A. 292.]

<sup>6)</sup> Komplexverbindungen des Cuprochlorids mit den Alkalichloriden sind bekannt. Vgl. z. B. A. Werner: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, III. Aufl., Braunscheig 1913, Seite 102.

<sup>7)</sup> E. Müller, Die elektrometrische Maßanalyse, III. Aufl., Dresden 1923, Seite 137.

<sup>8)</sup> Ein diesbezügliches Patent ist vor einigen Monaten angemeldet worden.

<sup>1)</sup> Pharm. Zentralhalle 34, 273 [1893].

<sup>2)</sup> Ztschr. angew. Chem. 64, 236 [1909].

<sup>3)</sup> Ztschr. anorg. u. allg. Chem. 152, 185 [1926].

<sup>4)</sup> Handbuch d. Arbeitsmethoden in der anorg. Chemie von Stähler, Tiede u. Richter, Bd. II, Hälfte II (1925), 928. Vgl. auch Ztschr. analyt. Chem. 58, 247 [1919]; Ztschr. angew. Chem. 35, 721 [1922].

<sup>5)</sup> Quantitative Analyse durch Elektroanalyse, VI. Aufl., Berlin 1920, S. 109 u. 237.