

248. Carl G. Schwalbe und Rudolf Schepp: Zur Kenntnis der hydrolytischen Spaltung von Chlormagnesium-Lösungen.

(Eingegangen am 15. Mai 1925.)

Die Abspaltung von Salzsäure aus dem in seinem Krystallwasser geschmolzenen Chlormagnesium ist lange bekannt. Ristenpart¹⁾ hat auch gezeigt, daß man bei verdünnteren Lösungen von Chlormagnesium dann eine Abspaltung beobachten kann, wenn man erhebliche Anteile des vorhandenen Wassers allmählich abdestilliert. Bei sehr dünnen Lösungen ist im allgemeinen eine Abspaltung von Salzsäure nicht zu beobachten, auch wenn Druck-Erhitzung stattfindet, wie Versuche von Ost²⁾ und Dauerbetrieb von Dampfkesseln mit chlormagnesium-haltigem Wasser gezeigt haben. Wir haben nun vor einiger Zeit³⁾ zeigen können, daß Holz-Substanz und Cellulose bei dem Erhitzen mit Chlormagnesium-Lösung in kohlige Substanzen verwandelt werden. Wir haben diese Reaktion dahin gedeutet, daß Chlormagnesium in Gegenwart der Holz- oder Cellulose-Faser eine Spaltung erfährt, daß die entstehende Chlorwasserstoffsäure eine Hydrolyse der Cellulose bzw. der Cellulose des Holzes herbeiführt, worauf der entstandene Zucker unter der Wirkung der Säuren zunächst in Huminsäure und unter der Wirkung des Chlormagnesiums dann in kohlige Substanz übergeht⁴⁾. Im Interesse der vorerwähnten Untersuchungen scheint es geboten, die hydrolytische Spaltung von Chlormagnesium-Lösungen etwas genauer zu studieren. Wir konnten feststellen, daß Chlormagnesium-Lösungen gewisser Konzentrationen bei Druck-Erhitzung sich vollständig beständig erweisen, jedoch Chlorwasserstoffsäure abspalten, wenn Zusatz von Cellulose-Faser erfolgte. Die Versuche wurden, wie nachstehend beschrieben, ausgeführt:

1. 2 l einer 1-proz. Chlormagnesium-Lösung (1 % $MgCl_2$) wurden in einem Bronze-Autoklaven auf 180° erhitzt und während 8 Stdn. 1 l abdestilliert. Das Destillat zeigte keine saure Reaktion. Chlor war nicht nachzuweisen.
2. Derselbe Versuch wurde unter Zusatz von 100 g Sulfid-Zellstoff ausgeführt. Auch hier konnte keine Salzsäure nachgewiesen werden. Der Zellstoff war nicht verkohlt.
3. 2 l einer Kali-Endlauge (35 % $MgCl_2$, 5 % $MgSO_4$, 1.2 % $NaCl$, 1 % $CaCl_2$) wurden wie oben 8 Stdn. auf 180° erhitzt bei einem Druck von 5 Atm. und 1 l abdestilliert. Auch hier fand keine Abspaltung von Salzsäure statt.
4. Der dritte Versuch wurde unter Zusatz von 100 g Sulfid-Zellstoff wiederholt. Hierbei trat Verkohlung des Zellstoffes ein, und das Destillat reagierte sauer. Die Chlor-Bestimmung ergab eine Gesamtmenge von 0.66 g Salzsäure.

Aus diesen Versuchen darf man wohl den Schluß ziehen, daß es die Gegenwart der Faser ist, welche die hydrolytische Spaltung des Chlormagnesiums begünstigt. Der Umstand, daß solche Zerspaltungen bei den niedrigeren Konzentrationen von Chlormagnesium-Lösungen nicht eintreten, führt zu der Deutung, daß die Chlorwasserstoffsäure erst in Erscheinung treten kann, wenn die Faser selbst einer totalen Zersetzung unter beginnender Verkohlung unterliegt, wie es bei Temperaturen von 180° der Fall ist. Es ist durchaus nicht ausgeschlossen, sogar wahrscheinlich, daß auch bei niedriger Temperatur

1) Ristenpart, Z. Ang. **25**, 289 [1912]. 2) Ost, Z. Ang. **18**, 416 [1905].

3) B. **57**, 319 [1924].

4) Weiteres Beweismaterial für diese Anschauung werden wir im nächsten Heft der „Berichte“ zur Veröffentlichung bringen.

die Cellulose-Faser die hydrolytische Spaltung von Chlormagnesium-Lösung hervorruft. Aber die Chlorwasserstoffsäure tritt nicht als solche in Erscheinung. Sie wird von der Faser festgehalten. Derartige Fasern erweisen sich dann als stark zermürbt, das heißt, in Hydrocellulose verwandelt. Mit vorstehender Anschauung in Einklang steht eine Beobachtung von Girard⁵⁾, der fand, daß bei der Behandlung von Hanf-Fasern mit Salzsäure und beim Erhitzen im Rohr auf 140° in einem darüber geleiteten Luft-Strome sich keine Salzsäure nachweisen ließ, sondern erst bei beginnender Verkohlung. Ohne die totale Zersetzung der Faser wird also die Chlorwasserstoffsäure durch Adsorption so festgehalten, daß sie durch Auswaschen nicht von der Faser getrennt werden kann.

Der hydrolytischen Spaltung des Chlormagnesiums scheint also eine außerordentlich feste Adsorption der abgespaltenen Chlorwasserstoffsäure zu folgen. Es liegen Beobachtungen aus der Textil-Industrie vor, wonach Gewebe, die zwecks Appretur mit einer chlormagnesium-haltigen Schlichte behandelt worden waren, beim Trocknen ihre Faserfestigkeit verloren. Es kann dies nur auf eine Wirkung von Säure zurückgeführt werden, die bei der Temperatur von 106°⁶⁾ bzw. 90° aus dem Chlormagnesium abgespalten wird und dann Hydrocellulose-Bildung und damit Festigkeitsverminderung hervorruft. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß bei diesem Spaltvorgange die Konzentration der Chlormagnesium-Lösung im Gewebe verhältnismäßig hoch ist, so daß wiederum die Verhältnisse obwalten, die eingangs dieser Veröffentlichung erwähnt wurden: Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure aus stark konz. Chlormagnesium-Lösung. Der Umstand, daß solche Abspaltungen im Gewebe bei Temperaturen von etwa 80—90° beobachtet werden⁷⁾, führt aber zu der Annahme, daß auch hier die Gegenwart der Faser die hydrolytische Zerspaltung des Chlormagnesiums wesentlich begünstigt. Wir haben übrigens auch in der oben zitierten Abhandlung⁸⁾ über Bildung kohligter Substanzen einen Versuch beschrieben, bei welchem schon eine Erhitzung von Zellstoff-Faser auf 95—100° eine Spaltung hervorgerufen hat, die sich in der Zermürbung der Faser und beginnender Kohlenbildung äußert.

Aus vorstehenden Darlegungen ziehen wir den Schluß, daß ganz allgemein die Pflanzen-Fasern befähigt sind, die hydrolytische Spaltung von Chlormagnesium zu begünstigen. Das Produkt der hydrolytischen Spaltung, die Chlorwasserstoffsäure, tritt allerdings erst in Erscheinung, wenn durch totale Zersetzung der Faser — beginnende Verkohlung — die Adsorptionskraft der Cellulose-Faser für die abgespaltene Chlorwasserstoffsäure überwunden worden ist.

⁵⁾ Girard, A. ch. 5, 337—384 [1924]. ⁶⁾ Ristenpart, Z. Ang., a. a. O.

⁷⁾ Welwart, Spinnerei u. Weberei 1925, 12; Mellians Textil-Berichte 6, 368 [1925].

⁸⁾ B. 57, 319 [1924].