

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1889. Heft 24.

Notizen

von der Pariser Weltausstellung.

Von

G. Lunge.

[Fortsetzung v. S. 666.]

V. Ammoniaksoda.

Die Ammoniaksoda-Fabrikation war in Paris vor Allem durch die weltberühmte Firma Solvay & Co. vertreten, welche einen eigenen Pavillon als Theil der belgischen Ausstellung erbaut hatte. Ausserdem aber hatte dieselbe Firma auch in der französischen Abtheilung, und hatten die ihr affiliirten Firmen Brunner, Mond & Co. in der englischen, die Solvay Process Co. in der amerikanischen Abtheilung besonders ausgestellt. Die genannten, zusammen mit den ebenfalls dazu gehörigen Werken in Deutschland, Österreich und Russland produciren die enorme Menge von 400 000 t Soda im Jahre, d. h. nicht viel weniger als die Hälfte der Sodaproduction der gesammten Erde. Die gewaltige Entwicklung des Ammoniaksoda-Verfahrens, welches ja schon sehr lange vor Solvay bekannt gewesen, aber erst durch seine ausgezeichneten Verbesserungen definitiv in die Technik eingeführt worden ist, hat den grössten Antheil an der Verbilligung jenes unentbehrlichen Hilfsstoffes der Technik; die dadurch der Menschheit entstandene Ersparniss kann man auf 100 Mill. Frs. jährlich anschlagen. Ein besonders hervorzuhebender Zug ist der, dass die Ammoniaksoda lange nicht in dem Grade, wie die Leblancsoda, an locale Grenzen in ökonomischer Beziehung gebunden ist, schon darum, weil sie viel weniger Kohlen als die Leblancsoda verbraucht. Während früher England fast das einzige Exportland für Soda war, und Deutschland grossentheils, Amerika, Russland und die meisten anderen Länder ganz von englischer Soda abhängig waren, kann jetzt jedes grössere Land seine eigene Soda erzeugen, und haben sich dieselben factisch schon meist auf eigene Füsse gestellt.

Ausser von den Solvay-Fabriken war Ammoniaksoda in Paris noch ausgestellt von den Etablissements Daguin & Co. (s. o.)

und von A. R. Péchiney & Co. in Salindres, welche nach anderen Verfahren arbeiten. Nicht ausgestellt hatten selbstredend die deutschen Fabriken dieser Klasse. Die Verfahren, nach welchen alle diese arbeiten, sind gar nicht oder sehr unvollkommen bekannt mit Ausnahme desjenigen von Boulouvard, welches bei Péchiney arbeitet und recht gute Resultate geben soll. Keine dieser Fabriken reicht auch nur entfernt an die Bedeutung der Solvay-Werke heran. Trotzdem wäre es ein voreiliger Schluss, dass gerade die, jedenfalls ganz ausgezeichneten (übrigens in Folge des hermetischen Verschlusses aller dieser Fabriken in ihrer jetzigen Gestalt nicht näher bekannten) Apparate Solvay's die unbedingt beste Lösung der vorliegenden Aufgabe darstellen. Dies wird wenigstens entschieden bestritten von dem genialen französischen Chemiker Schlösing, dessen Name schon mit der früheren Entwicklung der Ammoniaksoda-Industrie rühmlichst verknüpft ist und welcher in den letzten Jahren ein neues eigenes Verfahren dafür aufgestellt hat, das in England praktisch ausgebeutet wird. Obwohl dasselbe in Paris nicht vertreten war, soll doch darüber Einiges berichtet werden, schon darum, weil Schlösing, der selbst Mitglied der Jury war, derselben in einem längeren mündlichen Vortrage die Principien und Vorzüge seines Verfahrens in weitaus klarer Weise auseinandergesetzt hat, als dies aus den Patentbeschreibungen geschieht. Es sei hieraus nach den Notizen des Berichterstatters Folgendes erwähnt.

Der Nachtheil des gewöhnlichen Ammoniaksodaverfahrens ist folgender. Die mit Ammoniak gesättigte Salzlauge absorbiert zwar die Kohlensäure sehr begierig, aber nur im Anfange, während doch bekanntlich so viel Kohlensäure aufgenommen werden muss, dass ein Bicarbonat entsteht. Diese vollständige Sättigung lässt sich nur durch einen grossen Aufwand an Zeit und grossen Überschuss von Kohlensäure herbeiführen; daher die bekannten hohen Thürme des Solvay-Verfahrens, in welche die Kohlensäure unter hohem Drucke eingeführt werden muss, gerade darum, weil dieser zur Sättigung der Lauge mit Kohlensäure mitwirkt. Dies zieht die Nothwendigkeit sehr grosser, kostspieliger

Apparate und diejenige der Anwendung von bedeutender mechanischer Kraft für die Einpressung der Kohlensäure nach sich. Allerdings besitzt dieses System einen Vortheil darin, dass bei der Ausdehnung des stark comprimierten Gases viel Wärme absorbiert wird, also weniger starke Abkühlung der Flüssigkeit nothwendig ist, doch ist es immerhin unerlässlich, die Thürme von aussen unablässig mit Strömen von Wasser zu berieseln (und bewegen sich auch neuere Erfindungen auf dem Gebiete einer weiteren inneren Kühlung. *G. L.*).

Das neue Schlösing'sche Verfahren beruht nun auf folgenden Principien. Wenn man mit einer 9proc. Lösung von Ammoniak in Wasser beginnt und eine genügende Menge von Kohlensäure einleitet, so schlägt sich Ammoniumbicarbonat in grobkrySTALLINISCHER Form nieder, und zwar ziemlich lange Zeit, so dass man eine grosse Menge des Ammoniaks in Form von Bicarbonat zur Ausscheidung bringen kann. Dasselbe zeigt sich, wenn man mit einer Lösung von neutralem Ammoniumcarbonat $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ beginnt, obwohl diese natürlich die Kohlensäure nicht so energisch wie freies Ammoniak aufnimmt. Dieser geringeren Energie der Wirkung der Kohlensäure auf eine Lösung von neutralem Ammoniumcarbonat steht aber eine grössere Constanz der Wirkung entgegen. Man kann daher die grossen Absorptionsthürme und die damit zusammenhängenden starken Gascompressoren aufgeben und die Operation sehr vereinfachen. Man lässt die Lösung von Ammoniumcarbonat in einem Koksthurme herabrieseln und führt ihr Kalkofen-Kohlensäure (30proc.) von unten nach oben, also im Gegenstrome zu; oben entweicht ein Gas mit nur 3 bis 4 Proc. CO_2 . Die sonst kaum vermeidliche Verstopfung der Thürme durch ausgedehntes Bicarbonat vermeidet man, indem man abwechselnd zwei Thürme anwendet; die schwache Kohlensäure geht durch den einen derselben, welcher mit frischer (noch etwas freies Ammoniak enthaltender) Lösung von Ammoniumcarbonat berieselt wird, wobei die vorher bei Berieselung mit der zweiten Lauge entstandenen Krusten sich immer wieder auflösen. Diese Thürme sind aus Holz, $2,5 \times 2,5$ m weit und 8 m hoch. Die abwechselnde Beschickung derselben hat sich in dem Maasse bewährt, dass nach mehrjährigem Betriebe noch keine Verstopfung eingetreten und keine Reinigung nothwendig geworden ist. Die Lösung wird bei dieser Operation warm, so dass kein Ammoniumbicarbonat auskrystallisiert; aber selbst beim Erkalten würde dies noch nicht in hinreichendem Maasse

geschehen, weil man die Lösung hier noch nicht stark genug machen kann. Dies geschieht in einem dritten Apparat, welcher die lauwarme Lösung von dem zweiten Thurme empfängt, und hier wendet man zur vollständigen Sättigung reine Kohlensäure an, herstammend von der ersten Destillation der später entstehenden Mutterlaugen, aus denen das Natriumbicarbonat abgeschieden ist.

Die letzteren enthalten, ganz wie bei dem Solvay-Verfahren, noch ein Drittel des Ammoniumbicarbonates, von welchem nur zwei Drittel sich mit Chlornatrium umsetzen, weil bei diesem Punkt das chemische Gleichgewicht erreicht ist, über welchen hinaus die Umkehr der Reaction eintritt. Man verarbeitet diese Mutterlaugen in eigens eingerichteten Destillationscolonnen mit 30 Kammern; der Kalk tritt im unteren Drittel ein, so dass die 10 untersten Kammern mit Kalk, die 20 oberen aber nur mit Dampf (d. h. den von unten aufsteigenden ammoniakhaltigen Dämpfen) arbeiten [wie es wohl in allen analogen Apparaten in ähnlicher Weise eingerichtet ist *G. L.*]. Oben wird also Ammoniak und Kohlensäure gleichzeitig ausgetrieben; die Gase werden aber nicht, wie bei Solvay, in einer Kochsalzlösung condensirt, sondern vielmehr in der Mutterlauge, welche nach dem Auskrystallisiren des Ammoniumbicarbonats bleibt. Die bedeutende hier auftretende Erwärmung wird durch von Kühlwasser durchströmte Bleischlangen unschädlich gemacht. Diese Arbeit verrichtet man in einem dem Gloverthurm ähnlichen Apparat, in welchen oben die Mutterlauge von der Ammoniumbicarbonatkrystallisation einströmt, während unten das von den Ammoniakcolonnen kommende, fast luftfreie Gemenge von Ammoniak, Kohlensäure und Wasserdampf eintritt. Hier condensirt sich der grössere Theil des Ammoniaks mit nur wenig Kohlensäure; der grössere Theil der Kohlensäure, beladen mit einer geringeren Menge von Ammoniak, entweicht oben und wird nun in dem oben erwähnten dritten Apparat zur vollständigen Sättigung der Ammoniumcarbonatlauge verwendet. In diesem Apparat steigt die Temperatur auf 40 bis 45°, und die Lauge kommt unten warmgesättigt heraus, so dass sie sofort zur Krystallisation kommen kann. Der betreffende Apparat ist ein mit Rührwerk versehener Cylinder, in welchem ein Brei von krySTALLINISCHEM Ammoniumbicarbonat und gesättigter Mutterlauge entsteht. Derselbe verstopft sich nie, weil die an den Rührschaufeln sich anhängenden Krystalle beim Einlassen der nächsten Lauge wieder aufgelöst

werden. Die Krystalle werden in grossen Filtern mit Leinwandboden zurückgehalten, bis immer 5 bis 6 t davon angesammelt sind, und dann direct ohne Waschen zur Umwandlung von Kochsalz verwendet. Sie werden nämlich gleich auf demselben Filter vermittels eines einfachen Vertheilers mit Kochsalzlösung überrieselt. Hierdurch wird, genau wie bei dem Solvay-Verfahren, zwei Drittel des Kochsalzes und Ammoniumbicarbonats in Natriumbicarbonat umgesetzt, das gleich in fester Form ausgeschieden wird; die unten abfliessende Lösung enthält das unzersetzte Kochsalz ($\frac{1}{3}$ des Ganzen), das unzersetzte Ammoniumbicarbonat (ebenfalls $\frac{1}{3}$) und den neu entstandenen Salmiak ($\frac{2}{3}$ des Ammoniaks). Die eintretende Reaction verursacht Abkühlung, weshalb man hier etwas erwärmen muss [was jedenfalls behufs Erzielung eines reinen Natriumbicarbonats nothwendig sein wird]. Der auf dem Filter bleibende feste Block von 5 cbm Inhalt, welcher aus Natriumbicarbonat besteht, wird gleich daselbst mit Wasser gewaschen, welches die ihn durchtränkende Mutterlauge verdrängt. Zur Erleichterung der Entfernung des Bicarbonats aus dem Filter war gleich im Anfange ein grosses Stück Holz in der Mitte eingesetzt worden; wenn dieses nach Beendigung des Waschens herausgezogen wird, so kann man die Krystallmasse leichter aushauen. Dieselbe wird in einem gewöhnlichen Flammofen calcinirt und dadurch die bekannten Nachtheile der von aussen geheizten Trocken- und Calcinirapparate vermieden, aber natürlich auch die Hälfte der Kohlensäure mit den Rauchgasen verloren, während man diese sonst in ganz reinem Zustande erhalten kann. Immerhin muss man, um die dem Bicarbonat anhängenden kleinen Mengen von Ammoniak zu gewinnen, die Flammofengase durch einen mit Schwefelsäure beschickten Condensator leiten, wozu gerade das von Schlösing erfundene heisse Condensationssystem sich vorzüglich eignet. [Schlösing gibt zu, dass für den vorliegenden Zweck Apparate nach Art der Thelen'schen Pfannen zweckmässiger als seine offenen Flammöfen wären; aber da er aus seinen Ammoniakapparaten genügend reine Kohlensäure bekomme, so brauche er nichts der Art und könne sich mit den einfachen und billigen Flammöfen begnügen. Mir will scheinen, als ob dies mehr aus Rücksicht auf die höheren Anlagekosten und die Patentgebühren geschehe, und als ob man hier doch das vollkommene Verfahren vorziehen solle.]

Ein grosser Vorzug dieses Systems ist es, dass es ganz continuirlich wirkt und die

periodische Reinigung wegfällt, die bei den Solvaythürmen durch Krustenbildung entsteht; da dies nur durch Anwendung von Hitze (Ausdämpfen) geschehen kann, so wird unmittelbar nachher stets etwas schlechtere Soda gemacht, was eben nach Schlösing bei seinem System ausgeschlossen ist.

Wie man sieht, fällt bei Schlösing die grosse Druckpumpe (Gebläsemaschine) des Solvay-Verfahrens fort, und will der erstere daher mit einem Zehntel der von Solvay beanspruchten mechanischen Kraft auskommen. Den Ammoniakverlust beziffert er auf 0,5 Th. NH_3 auf 100 Th. Na_2CO_3 . Das Verfahren ist seit längerer Zeit bei Bell Brothers in Middlesborough im Betrieb, wo täglich 22 t Soda fabricirt werden; eine grössere Ausdehnung desselben werde vermieden, um nicht durch die Concurrenz der so grossartigen und grossentheils schon amortisirten Fabriken von Brunner, Mond & Co. erdrückt zu werden.

Schlösing ist der Ansicht, dass sein Verfahren weitaus billiger, sowohl in der Anlage als auch im Betriebe, als das Solvay-Verfahren sei. Letzteres sei aber mit so ungeheurem Aufwande an Kapital in allen Ländern eingerichtet, dass auf eine längere Reihe von Jahren hin demselben das factische Monopol gesichert sei. Wenn einmal, wie später doch unvermeidlich, die Solvay'schen Apparate abgenutzt und alle einschlagenden Patente abgelaufen seien, so würden die neu zu begründenden Fabriken jedenfalls sein (Schlösing's) System vorziehen. [Dieses nur nach den veröffentlichten Beschreibungen zu thun, würde allerdings grosse Bedenken haben, denn die erste (französische) Fabrik, welche das Schlösing'sche System aufzunehmen suchte, hat darauf 600 000 Frcs. verwendet, ohne zu einer brauchbaren Anlage zu kommen. Die hier und in England gesammelten Erfahrungen werden naturgemäss geheim gehalten. Selbstverständlich gebe ich auch Obiges nur als Schlösing's, nicht als meine Ansicht wieder.]

Das Ätznatron (kaustische Soda) ist bekanntlich nicht mehr allein Erzeugniss der Leblancsodafabriken, sondern wird auch aus Ammoniaksoda, natürlich im Zustande ausnehmend grosser Reinheit, gemacht. Erwähnenswerth ist hierbei, dass das geistreiche Löwig'sche Verfahren (Bildung eines Natriumferrats durch Schmelzen von Soda mit Eisenoxyd und Zersetzung desselben durch Wasser) sich durchaus bewährt hat; man kann damit gleich Laugen von 35 bis 40° B. bekommen und erspart also sehr viel an Eindampfungskosten; dem gegenüber

stehen allerdings die Schmelzkosten, so dass der Vortheil gegenüber dem alten Verfahren noch nicht so gross ist, um dieses allgemein zu verdrängen; jedoch arbeitet nach meinen Ermittlungen eine grössere englische Fabrik ganz nach demselben.

Von weiteren Notizen aus diesem Felde kann ich nur noch die geben, dass bei Péchiney kaustische Soda in ganz dünnen Blättern erhalten wird, indem man die geschmolzene Substanz aus einem Speisetrichter zwischen inwendig mit Wasser gekühlte Walzen treten lässt, welche ein sofortiges Erstarren der Schicht bewirken.

VI. Chlor.

Die Industrie des Chlors ist bekanntlich auf das Innigste mit derjenigen der Soda verflochten, wie es ja daraus von selbst hervorgeht, dass das Chlornatrium in Form von Steinsalz, Siedesalz oder Soole das gemeinschaftliche Ausgangsmaterial für beide Stoffe liefert. Bei der Sodafabrikation nach Leblanc erhält man als selbstverständliches und fast kostenloses Nebenproduct die Salzsäure, aus welcher man nach bekannten Methoden mit Leichtigkeit das Chlor freimachen kann; jedoch erhält man bei dem am weitest verbreiteten Verfahren, dem Weldon'schen, nur etwa ein Drittel, bei demjenigen von Deacon, selbst mit Zugutemachung aller wieder condensirten Säure durch einen Weldonapparat, höchstens die Hälfte der Salzsäure in Form von Chlor. Selbstredend haben die Versuche, eine bessere Ausnutzung der Salzsäure zu erreichen, nie aufgehört. Mit merkwürdiger Übereinstimmung sind viele derselben auf das Chlormagnesium als Durchgangskörper gekommen, auf welchen man von der entgegengesetzten Seite, nämlich zur Gewinnung des Chlors beim Ammoniaksoda-Verfahren, gleichfalls stösst; und als dritter, mächtigster Concurrent erscheint hier das Chlormagnesium von Stassfurt, welches daselbst in concentrirter Form und in einer für alle Bedürfnisse des Erdballs ausreichenden Menge als höchst lästiges Nebenproduct der Chlorkaliumgewinnung auftritt. Eine gesonderte Betrachtung aller dieser Quellen wird hier um so weniger nöthig sein, als unser Zweck nicht der einer erschöpfenden Aufzählung aller neueren Chlordarstellungsmethoden, sondern nur die Besprechung jener, allerdings der wichtigsten, sein kann, welche in Paris vertreten waren.

Entschieden in erster Linie steht hier das Verfahren von Weldon und Péchiney (als dessen Mitarbeiter Gall und Boulouvard zu nennen sind). Es sind diesem so genaue Beschreibungen, vor allem diejenige

von Dewar (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887 S. 775) zu Theil geworden, dass ich es als durchaus bekannt voraussetzen kann¹⁾. Es wird hier nur zu erwähnen sein, erstens, dass in Paris ein schönes Modell der neuen Form des beweglichen Erhitzungssofens für Chlormagnesium aufgestellt war, welcher Ofen einen Hauptfactor des Péchiney-Verfahrens bildet; zweitens, dass bis jetzt immer nur noch der einzige Apparat in Salindres in wirklicher Arbeit steht, der etwa 800 bis 900 k Chlor in 24 Stunden liefert. Ein neues „Element“ der Péchiney-Anlage soll in Kurzem in Salindres in Arbeit treten, welches 1 t Chlor in 24 Stunden liefert, und der Bau von 3 oder 4 Elementen ist in einer englischen Fabrik im Gange. Aber gerade in Stassfurt selbst hat man sich bisher nicht entschliessen können, das Verfahren einzuführen, und ebenso ist auch die geplante Verbindung desselben mit dem Ammoniaksoda-Verfahren bis jetzt nirgends durchgeführt worden. Die grosse Complicirtheit der Apparate schreckt sicher viele davor zurück. Immerhin ist das Péchiney-Verfahren das einzige der in den letzten Jahren aufgetauchten, welches sich wirklich schon im Grossen bewährt und nach Dewar eine Ausnutzung von 78 Proc. der Salzsäure ergeben hat, wenn man die wieder in den Process zurückkehrende Menge der letzteren in Rechnung zieht. Ob dasselbe auf die Länge sich als das beste behaupten wird, ist freilich noch sehr ungewiss.

Das, oder vielmehr die Verfahren von Solvay zur Darstellung von Chlor aus Chlormagnesium und Chlorcalcium waren auf der Ausstellung allerdings insofern vertreten, als die dadurch erzeugte Salzsäure u. s. w. gezeigt war, und als die Jury die Versicherung empfing, es werde wirklich Salzsäure und Chlorkalk tonnenweise auf diesem Wege erzeugt. Da indessen, im Gegensatz zu den höchst ausführlichen Mittheilungen über die Einrichtungen, den Gang und die Betriebskosten des Péchiney-Verfahrens gar nichts über die Einzelheiten der wirklich angewendeten Solvay'schen Methoden in diesem Felde in die Öffentlichkeit gedrungen ist, und da zweifelsohne diese Methoden trotz vieljähriger Durcharbeitung das Versuchsstadium noch nicht überschritten haben, so ist es weder nöthig noch auch überhaupt möglich, hier länger dabei zu verweilen.

Das neue Chlorverfahren von Schlösing war zwar auf der Ausstellung nicht vorgeführt, aber die Jury empfing einige Auf-

¹⁾ Z. 1888 S. 147; vgl. F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie (Leipzig 1889) S. 448. — Red.

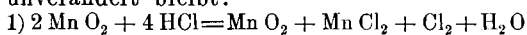
klärungen darüber von Herrn Schlösing selbst, mit der Mittheilung, dass dieses bisher nur im Laboratorium bearbeitete Verfahren in nächster Zeit von Bell Brothers in England im Grossen eingerichtet werden solle. Demselben liegen folgende Principien zu Grunde. Bekanntlich zersetzt sich wasserhaltiges Chlormagnesium beim Erhitzen in der Art, dass ein Theil desselben in die Reaction $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + 2\text{HCl}$ eingeht, was aber höchstens bis zur Hälfte fortschreitet, indem sich Magnesiumoxychlorid bildet. Nimmt man die Erhitzung in einem Luftstrom vor, so entweichen nach den Gesetzen der Dissociation neben einander Salzsäure, Wasserdampf und freies Chlor; es stellt sich eben jedesmal ein den Umständen der Partial-Spannung der Gase entsprechendes chemisches Gleichgewicht ein, welches verhindert, dass einer der drei genannten Körper für sich allein erzeugt wird. Will man dies thun, so muss man bei der Dissociation des Chlormagnesiumhydrates die Bedingung des chemischen Gleichgewichtes aufheben, was man nach verschiedener Richtung hin thun kann. Nimmt man z. B. die Erhitzung des wasserhaltigen Chlormagnesiums im Wasserdampfstrom vor, so kann man allmählich sämmtliche Salzsäure austreiben, und reines MgO im Rückstande behalten [hierauf beruht u. A. das Verfahren von Heinzerling und Schmid]. Umgekehrt kann man aber auch die Erhitzung im trockenen Salzsäurestrom vornehmen; alsdann wird nur das Wasser des Chlormagnesiumhydrates ausgetrieben und bleibt schliesslich wasserfreies MgCl_2 zurück [dies ist schon viele Jahre vor Schlösing von Dumas gezeigt worden und wurde auch seitdem von anderer Seite, speciell von H. Gall, untersucht; doch sind die Versuche des letzteren nicht zur Veröffentlichung gekommen]. Hat man einmal wasserfreies Chlormagnesium in Händen, so ist die Darstellung des Chlors eine äusserst einfache Sache; man braucht nur einen trockenen Luftstrom bei dunkler Rothglut (450°) darüber zu leiten, um allen Sauerstoff desselben quantitativ gegen Chlor auszutauschen und ein Gas mit 30 bis 35 Proc. Chlorgehalt (der Rest natürlich Stickstoff) zu erhalten. Die Reaction ist also einfach:



Es kommt also zunächst darauf an, die Trocknung des Chlormagnesiumhydrates im Salzsäurestrom zu einer praktischen Operation zu gestalten. Schlösing's Patent von 1887 sucht dies in der Weise zu thun, dass das anfangs entweichende, sehr viel Wasser und wenig Salzsäure enthaltene Gas-

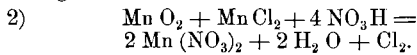
gemenge für sich condensirt, mit Magnesia neutralisirt und das Chlormagnesium wieder verwendet wird. Im späteren Stadium aber entweicht hauptsächlich HCl , welches gar nicht mehr genug Wasser zur Condensation vorfindet, daher gasförmig bleibt, durch eine Pumpe abgesogen und wieder in den vorderen Eingang der Retorte zurückgetrieben wird. Durch diese Circulation von Salzsäure entsteht genügende Spannung dieses Gases, um einen Rückstand von 60 bis 80 Proc. MgCl_2 und 40 bis 20 Proc. MgO zu erhalten. Gerade diese Mischung von Chlormagnesium und Magnesia ist vortheilhaft, weil dadurch das Schmelzen des ersteren verhindert und das Durchdringen der Gase ermöglicht wird. Auch sonst muss der Process so geführt werden, dass die Masse immer porös bleibt und entnimmt dabei Schlösing augenscheinlich dem bekannten Verfahren [von Weldon-Péchiney] der absichtlichen Mischung von Chlormagnesium und Magnesia mehr, als sein Patent verdeutlicht. Eschellmann (Chem. Ind. 1889 S. 31¹) macht mit Recht darauf aufmerksam, dass bei Schlösing mindestens 37 Proc. des Chlors als Salzsäure zurückkommen, und die Operation der Trocknung des Chlormagnesiums im HCl -Gas als eine sehr kostspielige und schwierige erscheint. Dass sie übrigens gar nicht eine originelle ist, wurde schon oben gezeigt, und es wird darauf ankommen, ob es in der Fabrik von Bell Broths. gelingt, die grossen technischen Schwierigkeiten derselben in befriedigender Weise zu lösen. Wenn ich schon jetzt ein Urtheil darüber abgeben sollte, so würde dies zu keinem günstigen Prognostikon führen.

Ein weiteres Chlorverfahren wurde der Jury von Herrn Kolb, Generaldirector des Etablissements Kuhlmann vorgeführt. Dasselbe wurde zunächst als eine Erfindung des Herrn Joseph Alsberge aus Gent beschrieben; auf eine Reclamation von Schlösing wurde jedoch festgestellt, dass dieser die zu Grunde liegende Reaction schon i. J. 1862 veröffentlicht hatte (C. r. 11. August; vgl. meine „Sodaindustrie“, II S. 780) und ganz identisch mit dem Alsberge'schen Verfahren ist auch dasjenige von G. A. Just (Eng. Pat. 14857 u. 14859 von 1888), so dass für Alsberge nur noch der Gedanke ihrer Anwendung auf den Ammoniaksoodaprocess übrig bleibt. Das Verfahren ist folgendes: Man lässt, wie bei dem alten Chlorverfahren, Salzsäure auf Mangandioxyd einwirken, aber nur in solcher Menge, dass die Hälfte des MnO_2 unverändert bleibt:

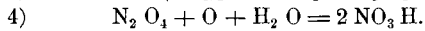
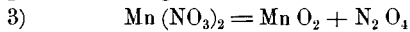


¹) S. 103 d. Z. — Red.

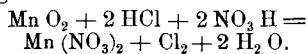
Nun setzt man Salpetersäure zu und erwärmt auf höchstens 105° (in der Praxis scheint man nicht über 50 bis 60° zu gehen), wobei sich die zweite Hälfte des Chlors entwickelt, während alles Mangan in Nitrat übergeht:



Dann erhitzt man den Rückstand auf eine nicht ganz bis zur dunklen Rothglut steigende Hitze, wobei Mangandioxyd regeneriert wird, während Stickstoffoxyde entweichen und durch Luft und Wasser zu Salpetersäure regeneriert werden:



Schlösing, wie auch Just hatten, was jedenfalls einfacher ist, vorgeschlagen, das Mangandioxyd gleich mit einem Gemenge von Salzsäure und Salpetersäure zu behandeln, durch gelindes Erwärmen alles Chlor auszutreiben, die zurückbleibende Lösung von Mangannitrat zur Trockniss zu bringen und durch höheres Erhitzen wie oben Mn O_2 und $\text{NO}_3 \text{H}$ zu regenerieren; statt der Gleichungen 1) und 2) hätte man also die einfache Gleichung:

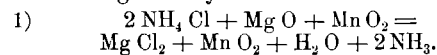


Wie man sieht, wird hier alles Chlor der Salzsäure zu Nutze gemacht. Übrigens ist die Grundidee der Benutzung von Salpetersäure zur Chlorbereitung keineswegs neu, und u. A. schon in dem bekannten Dunlop'schen Verfahren der Behandlung eines Gemisches von Chilisalpeter und Kochsalz mit Schwefelsäure vor vielen Jahren verwirklicht worden; in neuester Zeit haben sich auch verschiedene andere Erfinder damit beschäftigt. Allen gemeinschaftlich ist die Ausnutzung des Umstandes, dass die höheren Stickoxyde durch Luftsauerstoff und Wasser leicht direct zu Salpetersäure oxydirt werden; dieser aus der Luft aufgenommene Sauerstoff dient in Form von Salpetersäure zur Oxydation des Wasserstoffs der Salzsäure und macht also Chlor frei. Als weiteren Zwischenkörper kann man neben anderen auch das Mangandioxyd einführen. In allen Fällen spielen die Stickstoffoxyde genau wie in der Schwefelsäurekammer die Rolle des Sauerstoffüberträgers und finden sich zu Ende der Reaction immer wieder unverändert vor. Ob sich dieses Spiel mit ökonomischem Vortheil verwerthen lässt, hängt ganz von den speciellen Einrichtungen ab; die Theorie kann nicht bestimmt voraussagen, ob diese Art der Ausscheidung von Chlor durch Luftsauerstoff mehr oder weniger vortheilhaft sein wird als diejenige, welche bei dem Weldon-Ver-

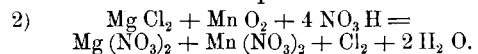
fahren unter Vermittelung von Calciummanganit, bei dem Deacon-Verfahren unter derjenigen des Kupferchlorids, bei dem Weldon-Péchiney-Verfahren unter der der Magnesia stattfindet.

A priori scheint das Verfahren von Schlösing, Just und Alsberge folgende Vortheile zu bieten: Es wird leichter sein, das gesammte Chlor der Salzsäure in Freiheit zu setzen, als bei den genannten Verfahren, von denen das alte Weldon-Verfahren ja schon theoretisch nur $\frac{2}{5}$ verwerthet. Die Regeneration der Salpetersäure aus den Stickstoffoxyden ist ein schon bekannter und technisch gut durchführbarer Vorgang; die Apparate werden kaum sehr kostspielig, da keine Gebläsemaschinen u. dgl. gebraucht werden. Ein sehr grosser Vortheil des erwähnten vor den meisten der neueren Chlorverfahren wäre der, dass das Chlor nicht mit unthätigen Gasen verdünnt ist, sowie der, dass man es auch in kleinerem Massstabe durchführen kann. Die Eindampfung der sauren Mangaulagen wird gewisse, aber doch wohl überwindbare Schwierigkeiten bieten.

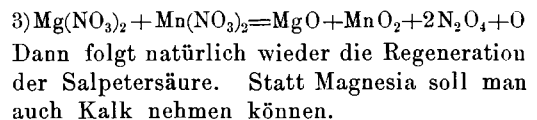
Alsberge will das Verfahren auch mit der Ammoniaksofabrikation verbinden, in folgender Weise: die in einer Colonne von Ammoniumcarbonat befreite Mutterlauge von Salmiak wird mit dem aus einer früheren Operation stammenden Gemenge von Magnesia und Mangandioxyd behandelt:



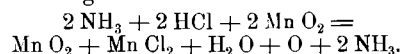
Nach Austreibung des Ammoniaks behandelt man mit Salpetersäure:



Der Rückstand wird eingedampft und calcinirt:



Ein weiterer Vorschlag von Alsberge ist dieser: die von Ammoniumcarbonat befreite Salmiaklauge einzudampfen und bis zur Sublimation des Salmiaks zu erhitzen. Das dissociirte Gemenge von NH_3 und HCl wird über pulverförmiges Mangandioxyd geführt, welches auf etwas unterhalb der Sublimationstemperatur des Salmiaks erhitzt ist; hier wird die Salzsäure zurückgehalten und das Ammoniak geht im freien Zustande fort:



Der Rückstand wird, wie oben beschrieben, mit Salpetersäure behandelt, d. h. erst mässig erhitzt, um das Chlor auszutreiben, dann stärker, um das Mangannitrat zu zersetzen u. s. f.

Ein in die Augen fallender Umstand des zweiten Processes ist der, dass dabei Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird und verloren geht. Er ist also theoretisch weniger vollkommen, als der erste. Beide haben gegenüber dem Weldon-Péchiney-Verfahren und den meisten anderen den Vortheil, dass das Chlor dabei im unverdünnten Zustande erhalten wird. Im Übrigen sind sie augenscheinlich beide noch nicht über das erste Laboratoriumsstadium hinausgekommen, und ist hier nicht einmal von einem „halbgrossen“ Massstabe der Ausführung die Rede. Unbedingt würden bei diesem, und noch mehr im wirklichen Fabriksbetrieb noch eine Anzahl von Schwierigkeiten und Verlustquellen auftreten, von denen man jetzt noch nichts weiss. Schon bei dem zuerst beschriebenen, also dem von Schlösing herrührenden Verfahren fragt es sich, ob im Grossen wirklich die Entwicklung des Chlors einermassen vollständig bei mässiger Wärme vor sich geht, ehe eine Zersetzung der Salpetersäure eintritt und ob die Regeneration des Mangandioxyds eine hinreichend glatte ist; wie die Eindampfung der sauren Laugen ohne Verlust zu bewerkstelligen ist; ob die Regeneration der Salpetersäure genügend vollständig ist u. dgl. m. Von allen diesen Punkten ist nur der letzte durch anderweitige Erfahrungen als gelöst zu betrachten. Wie Hr. Kolb der Jury mittheilte, war in seinen Fabriken das angeblich Alberge'sche (also in Wirklichkeit das Schlösing'sche) Verfahren in halbgrossem Massstabe versuchsweise ausgeführt worden, wobei jedoch die Regeneration der Salpetersäure unterlassen, und die salpetrigen Dämpfe in eine Bleikammer eingeführt wurden, weil man davon ausging, dass dieser Theil des Verfahrens im Grossen mit Hilfe der bekannten „Plattenthürme“ leicht durchführbar sei. Aber auch über den Verlauf der übrigen Theile des Verfahrens wurden keine deutlichen Mittheilungen gemacht, und scheint es nach der Meinung anderer mit den Umständen bekannter Fachmänner der Jury, dass die Schwierigkeiten für Einführung des Verfahrens im Grossbetriebe nicht überwunden worden sind. Damit wäre auch wohl das mit dem Schlösing'schen so gut wie identische Verfahren von Just (s. o.) verurtheilt, und auch über die anderen neueren Salpetersäuren-Chlorverfahren, dasjenige von Donald und von Taylor, liegen trotz mehrjähriger Versuche noch keine Nachrichten über wirklich durchschlagende Erfolge vor. Bei alledem kann ich die Meinung nicht zurückhalten, dass doch auf diesem Wege d. h. durch Mitwirkung der Salpetersäure als

Zwischenkörper, später einmal die Frage der Ausscheidung alles Chlors aus der Salzsäure gelöst werden könnte.

Von den in Stassfurt gemachten Versuchen oder wirklichen Einrichtungen zur Darstellung von Chlor aus Chlormagnesium war in Paris nirgends die Rede, und war keinem der Preisrichter etwas Zuverlässiges darüber bekannt.

Wie die Sachen heut stehen, scheint das Deacon'sche Verfahren denn doch von allen Chlordarstellungsmethoden, welche grösseres Ausbringen als das Weldon'sche beanspruchen, wenn auch nicht das theoretisch vollkommenste (namentlich insofern als es das Chlor in grosser Verdünnung mit unthätigen Gasen liefert), aber doch dasjenige, welches am weitesten durch die Praxis ausgebildet und durch seine Lehrjahre hindurch gegangen ist, so dass man weiss, was man an ihm hat und keine unliebsamen Erfahrungen mehr bevorstehen. Einer der grössten Einwürfe gegen dieses Verfahren, nämlich der, dass man dazu nur die reine Pfannensäure, aber nicht die unreine Muffelofensäure benutzen kann, deren Gehalt an Schwefelsäure und Schwefligsäure das Kupferchlorid der Contactsubstanz nach kurzer Zeit in das relativ unwirksame Kupfersulfat umwandelt, wird durch verschiedene neue Verfahren behoben, von denen dasjenige von Hasenclever (Austreibung des Chlorwasserstoffs aus unreiner Salzsäure durch heisse Schwefelsäure und einen Luftstrom) sich in der Praxis bereits vollkommen bewährt hat. Es liegt auf der Hand, dass bei letzterem Verfahren die continuirliche Austreibung des Chlorwasserstoffs, wodurch ein stets gleich zusammengesetztes Gemenge dieses Gases mit Luft erzeugt wird (vgl. besonders Hasenclever's DRP. 48280; S. 526 d. Z.), einen grossen Vortheil gegenüber dem durch die stossweise Austreibung in der gewöhnlichen Sulfatpfanne erzeugten unregelmässigen Gasgemische gewähren muss, wodurch die Wirkung der Contactsubstanz gewiss viel günstiger werden wird, als im letzteren Falle. Freilich erfordert das Hasenclever'sche Verfahren bedeutende Eindampfungskosten für die dabei entstehende verdünnte Schwefelsäure, und ist wohl noch nicht das letzte Wort in diesem Felde.

Von den äusserst zahlreichen neueren Vorschlägen zur elektrolytischen Spaltung der Chloralkalimetalle oder des Chlormagnesiums war in Paris nichts zu sehen, mit Ausnahme des Verfahrens von H. Gall und Graf Montlaur (Engl. P. No. 4686, von 1887) zur Darstellung von Kaliumchlorat, welches zur Zeit nur in ver-

suchsweisem, aber doch schon fabrikatorischem Betriebe in Villers-sur-Hermes (Oise) ausgeführt wird, wo ich es selbst sehen durfte. Dasselbe hat für die Schweiz besonderes Interesse, da die Erfinder nach längerem Suchen gerade in der Schweiz, zu Vallorbes, eine passende Localität zur Durchführung ihres Verfahrens im grossen Massstabe gefunden haben.

Überhaupt bietet sich in der weiteren Entwicklung der elektrochemischen Verfahren für die Schweiz die Möglichkeit dar, solche chemische Processe mit Vortheil einführen zu können, welche bisher an die kohlenreichen Länder gebunden waren. So braucht z. B. die Fabrikation von chlorsaurem Kali auf gewöhnlichem Wege im günstigsten Falle bisher etwa das 25fache Gewicht an Kohle; dagegen kann auf elektrolytischem Wege 1 k desselben durch 20 Pferdekraft-Stunden erzeugt werden, was freilich nicht bei Dampfkraft, sondern nur bei billiger Wasserkraft einen erheblichen Vortheil bieten kann.

Über die Fabrikation von chlorsauren Salzen seien noch folgende Notizen gegeben. Chlorsaures Natron wird nach dem bekannten Verfahren von Péchiney auch in der Fabrik von Gamble zu St. Helens fabricirt. Das auf Anwendung von Magnesia statt Kalk beruhende Verfahren von Muspratt und Eschellmann wird in der Muspratt'schen Fabrik zu Widnes, wie ich selbst sehen konnte, mit vollstem Erfolge im regelmässigen Grossbetrieb ausgeführt. Ebenso werden die Verfahren von Bolton, Wylde und Auer zur gemeinschaftlichen Erzeugung von Kaliumchlorat und Kaliumpermanganat (Engl. P. 8217 von 1887 u. 10193 von 1888) und von Hammill, Wylde und Auer zur Gewinnung einer erheblichen Menge von Kaliumchlorat aus den Mutterlaugen (J. Soc. Ind. 1889 S. 168) in den Werken der Widnes Alkali Company im Grossen ausgeführt.

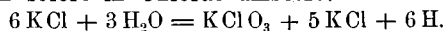
Chlorsaurer Baryt wird bei Péchiney durch Zersetzung von Calciumchlorat mit Chlorbaryum und Aussoggen gemacht (ein vom Berichterstatter schon seit längerer Zeit ebenfalls gefundenes Verfahren). Die Mutterlaugen finden zweckmässige Verwendung zur Reinigung des Natriumchlorats von schwefelsaurem Salz.

Nachschrift.

Über das Verfahren von Gall und Montlaur gehen mir soeben von denselben noch folgende Notizen zu, deren knappe Fassung in dem jetzigen Stadium der Sache leicht verständlich sein wird.

Die Zersetzung der Chloralkalimetalle durch den elektrischen Strom geht bei solcher

Temperatur vor sich, dass das Hypochlorit sich sofort in Chlorat umsetzt:



Die Reaction geht in mit Diaphragmen versehenen Apparaten vor sich, deren Construction (welche natürlich nicht veröffentlicht werden kann) grosse Schwierigkeiten geboten hat. Das Kaliumchlorat krystallisirt heraus, so wie es sich bildet und setzt sich in dem Bade ab, aus dem man es mit emaillirten Gusseisenlöffeln aussoggt. Der angewendete elektrische Strom hat eine Stromstärke von 1000 Ampère und eine Spannung von 25 Volt, und zwar so, dass die elektromotorische Kraft in jedem Bade ungefähr 5 Volt beträgt (Theorie = 4,36). In der Praxis braucht man eine Pferdestärke in 24 Stunden, um 1 k Kaliumchlorat zu erzeugen. Dies lässt sich mit Hilfe von grossen Wasserkraften auf billigem Wege machen, wäre aber durch Dampfmaschinen durchaus nicht billig genug zu erreichen. Unter den ersteren Umständen sollten aber die Gesteungskosten erheblich niedriger als bisher kommen, da die Herren Gall und Graf Montlaur ausser dem Chlorkalium, wie es alle anderen Fabriken bedürfen, nur noch die Erzeugung der Elektrizität aufzuwenden haben, welche mit Hilfe der grossen Wasserkraft zu Vallorbes sehr billig sein wird.

Die „Citratmethode“ der Phosphorsäurebestimmung.

Von

O. Reitmair.

I.

Kaum eine andere analytische Frage hat eine so umfangreiche Litteratur hervorgerufen, als die der Phosphorsäurebestimmung. Und interessant ist es, dass man in dieser Litteratur dem Grundgedanken der „Citratmethode“ durch ein halbes Jahrhundert immer wieder begegnet. Erst war es allerdings die Weinsäure, die dazu auserkoren wurde, bei der Fällung der Phosphorsäure mit Magnesia in ammoniakalischer Lösung eine Mitfällung von Eisenoxyd und Thonerde zu verhindern. Diese von Otto in den dreissiger Jahren ermittelte Bestimmungsweise scheint sich lange Zeit der mangelhaften Methode der Fällung als Eisenoxydphosphat gegenüber behauptet zu haben.