

In anderer Weise nützt der Vakuumkübler die Verdunstungswärme aus, indem die heiße Lauge durch ein möglichst hohes Vakuum gesogen wird, wobei durch Verdampfung von Wasser die Temperatur auf den dem Vakuum entsprechenden Siedepunkt fällt. Die Abkühlung ist hierbei nicht sehr groß, und es ist unerlässlich, mittels weiterer Vorrichtungen weiter zu kühlen. Aber das Verfahren hat den großen Vorzug, daß der Dampf nicht mit Luft verdünnt ist, so daß die Wärme durch Kondensation leicht wieder gewonnen werden kann. Es dürfte auch lohnen, zu untersuchen, ob nicht durch geeignete Maßnahmen das Vakuum sich so verbessern läßt, daß die Kühlung erheblich weitergeführt wird als bisher.

Ein Haupthindernis für die Entwicklung der Kühlapparate war das Bestreben, große Kristalle zu erzielen, da nur diese leicht von der Lauge zu trennen sind, und ein besonders bei chlormagnesiumreichen Laugen sehr fein ausgeschiedenes Chlorkalium mit der Schaufel überhaupt nicht mehr gefaßt werden kann. Der große Aufschwung im Küblerbau ist erst eingetreten, als man sich von dieser Rücksicht frei machte, was meines Wissens zuerst auf den großen Hartsalzwerken des Werratales geschah, und die Beherrschung des schlammförmigen Chlorkaliums anstrebe.

In diesem Zusammenhange sind die Einrichtungen zu erwähnen, die zur Trennung von Laugen und festen Körpern dienen und deren weitere Ausbildung eine erhebliche Umstellung im Betriebe einiger Kaliwerke herbeiführte und berufen scheint, noch viel größere Wandlungen in Zukunft zu bringen. Bei dem alten Verfahren der Carnallitverarbeitung genügte ein einfaches Ablaufen der Lauge aus dem Rückstand, da man mit ganz grober Mahlung auskam. Die Hartsalze, welche beim Lösen nicht zerfallen, mußten fein gemahlen werden, ergeben außerdem viel mehr Rückstand, und man mußte daher besondere Einrichtungen zur Abtrennung der Lauge vom Rückstand schaffen, indem man feststehende oder kippbare Nutschen für den Rückstand benützte, während später auch das Absetzen und Aufsammeln in ganz großen Gefäßen mit Erfolg verwandt wurde, aus denen der erschöpfte Rückstand in derselben Weise ausgeröhrt wird, wie das Chlorkalium aus den großen Deckgefäßern. In ähnlicher Art arbeiten auch die Tellernutschen, flache Zylinder mit Nutschenboden und Ausrührvorrichtung.

In ganz anderer Weise hat sich die oft sehr schwierige Abtrennung der feinen festen Verunreinigungen der Laugen entwickelt, die Befreiung der Laugen von Schlamm. Das alte Verfahren war, die Laugen so lange in Klärkästen stehen zu lassen, bis sich die schwimmenden Verunreinigungen abgesetzt hatten, und sie dann vorsichtig abzuziehen. Der abgesetzte Schlamm wurde meist in Filterpressen ausgewaschen und entwässert. Da manche Rohsalze äußerst lange schwimmende Verunreinigungen geben, war es oft nötig, stundenlang zu klären, wodurch große Verluste an Chlorkalium eintraten. Hier hat die Verwendung großer, kontinuierlich wirkender Druckfilter, der Kelly- und Sweetland-Filterpressen, einen großen Fortschritt gebracht, indem die trüben Laugen ohne weiteres heiß durch die Filter gedrückt werden, so daß sie völlig klar zur Kristallisation kommen.

Einen vielleicht noch größeren Einfluß dürften auf den ganzen Arbeitsgang der Kalifabriken die Trommel- oder Zellenfilter bekommen. Das sind rotierende Nutschen, mittels deren man feine Kristalle und Schlämme in ununterbrochenem Arbeitsgange sehr bequem aus Laugen abscheiden kann, wobei zugleich eine gewisse Möglichkeit des Auswaschens gegeben ist. Da diese Apparate außerdem für immer größere Leistungen gebaut werden, wird man sie auch für ganz großen Betrieb bald berücksichtigen können.

Schließlich sind noch die Trockenapparate zu besprechen, deren Entwicklung gleichfalls in der Zeit seit Beginn des Jahrhunderts liegt. Die ersten Versuche, in rotierenden Trommeln zu trocknen, die von den Heizgasen durchströmt werden, führte zu großen Betriebsschwierigkeiten, die vor allem dadurch begründet waren, daß man durch Gegenstrom glaubte die Wärme am besten ausnützen zu können. Die Folge war, daß am Eintritt der Heizgase das schon fast trockene und stark vorerhitzte Chlorkalium schmolz, und daß am andern Ende das Salz bei dem langsamen Trocknen mit den schon stark feuchten und abgekühlten Gasen an der Trommel festbackte. Hier half erst der Gleichstrom, d. h. die Einführung des nassen Salzes gleich in die frischen Feuergase und die sorgfältige Konstruktion der Hubeinrichtungen in der Trommel, mittels deren das Salz immer wieder über den ganzen Querschnitt der strömenden Feuergase gestreut wird. Die Leistung von 350 dz Chlorkalium in der Stunde dürfte wohl die Grenze des heute Erreichbaren darstellen.

Bezüglich der allgemeinen Hilfsapparate ist noch zu erwähnen, daß man in weitem Umfange von der Stempelpumpe zu Zentrifugalpumpen übergegangen ist. Diese haben sich für immer mehr Zwecke als brauchbar erwiesen, nachdem man erkannt hat, daß hier nur mit allerbestem Material und sorgfältigster Durchbildung, besonders zum Beispiel der Lagerung, ein befriedigender Betrieb erzielt werden kann. Sehr erfreulich ist bei ihrer Verwendung, daß bei falscher Bedienung der Hähne und Schieber keine Rohrbrüche eintreten können, und vor allem ihre vergleichsweise niedrigen Anschaffungskosten und die überaus einfache, überall mögliche Aufstellung, besonders bei direktem Antrieb mit einem auf derselben Grundplatte montierten Elektromotor.

Bezüglich der Mühlen für Kalisalze haben gleichfalls die letzten zwanzig Jahre eine Fülle von Neukonstruktionen gebracht. Beson-

ders zwei Typen haben ein großes Gebiet erobert. Das sind erstens die Walzenstühle, in denen ein weitgehend vorgebrochenes Salz zwischen, heute meist etwas geriffelten, Walzen zugleich zerdrückt und zerrieben wird, und die Grobmühlen, in denen mit großer Geschwindigkeit rotierende, pendelnd aufgehängte Eisenschläger das Salz, wie es aus der Grube kommt, soweit zertrümmer, daß es sofort den Feinmahlapparaten zugeführt werden kann. Es fehlt übrigens noch sehr an planmäßigen Untersuchungen über die verschiedenen Korngrößen, die die einzelnen Mahleinrichtungen liefern, da die Bedeutung dieser Angelegenheit noch nicht nach Gebühr gewürdigt wird. Besonders bei der Verarbeitung von Hartsalzen und der Verwendung von kontinuierlichen Löseapparaten ist es erforderlich, das Salz so gleichmäßig gemahlen wie nur irgend möglich zu verwenden. Jedes Korn, das über das Normalmaß hinausgeht, wird nicht voll ausgelöst, besonders bei Gleichstrom, und oft hat man die Lösezeit verlängert und damit alle die bekannten Nachteile mit in Kauf genommen, nur wegen des Anteils an zu groben Körnern. Andererseits wird alles Rohsalz, das feiner ist, als einer bestimmten Korngröße entspricht, vom Laugenstrom mitgerissen und vermehrt als Schlamm Verluste und Unannehmlichkeiten.

Zum Schluß sei noch auf die große Entwicklung hingewiesen, die die Apparate für Ein- und Ausspeicherung genommen haben, die aber meist mit anderen Industrien gemeinsam sind. Besonders für die Kaliindustrie dürften sich die schwenk- und fahrbaren Kratzer entwickelt haben, mittels deren man große Schuppen voll gemahlener Salze leicht entleeren kann, indem sie das Gut, auch wenn es schon etwas fest geworden ist, auf ein Band oder in einen Elevator herunterkratzen, sowie die Apparate zum Beladen von gedeckten Eisenbahnwagen mit losem Salz.

[A. 172.]

Das Brom, seine Gewinnung und Verwendung.

Von W. HÜTTNER, Hannover.

Im Jahre 1826 überraschte A. Jérôme Balaard, Apotheker in Montpellier, die wissenschaftliche Welt mit einer Aufsehen erregenden Arbeit: Sur une Substance particulière, contenue dans l'eau de mer.

Er hatte zunächst aus Fucusaschen und dann aus den Mutterlaugen der dortigen Salinen durch Einwirkung von Chlor eine neue Substanz isoliert, die sich bei näherer Untersuchung als ein neues chemisches Element charakterisierte. Eine schwere, braune Flüssigkeit war es, die er zunächst „muride“, später unter Bezugnahme auf ihren stark reizenden Geruch „Brom“ nannte. Wie so oft, spielte auch hier die Duft der Fälle eine eigenartige Rolle, denn bald nach Veröffentlichung der Balaardschen Arbeit meldeten sich eine ganze Anzahl bekannter Chemiker, die das eigenartige Element bereits mehrere Jahre vorher beobachtet und in den Händen gehabt hatten, unter anderm der Österreicher J. R. Joß und unser großer Landsmann Justus von Liebig.

Während man aber in Frankreich sich sonnte in dem Glanze der neuen Entdeckung, arbeiteten deutsche Gelehrte und Techniker, wie Löwig, Hermann u. a., an der weiteren Ausgestaltung der Methoden zur fabrikatorischen Gewinnung des Broms, und in der Tat kann Deutschland das Vorrecht für sich in Anspruch nehmen, die ersten wirklichen Bromfabriken errichtet zu haben. Vielleicht die älteste derselben hat im Anfang des vorigen Jahrhunderts auf der Insel Wangerooge gestanden. Sie ist längst vom Erdboden verschwunden, aber das Café, das nach dem Abbruch der „Saline“ an gleicher Stelle erbaut wurde, weist noch heute durch seinen Namen auf die alte Betriebsstätte hin. Natürlich konnte damals von einer eigentlichen Bromindustrie nicht die Rede sein, denn der Verbrauch des immerhin teuren Elementes war, da er fast ausschließlich zu medizinischen Zwecken Verwendung fand, ein verhältnismäßig geringer.

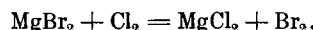
Erst die Auffindung der Staßfurter Abraumsalze und der Nachweis relativ großer Brommengen in denselben gab den Anstoß zu einer wirklichen Bromindustrie, die sich als Nebenzweig der Kaliindustrie im Laufe der Jahre zu recht ansehnlicher Höhe entwickelte. Natürlich trug zu dieser Erweiterung der immer größer werdende Bedarf der chemischen Industrie an Brom bei, der in der Hauptsache durch die Entdeckung von Anilinfarbstoffen (Eosinen) durch Baye (1871) und Caro (1876) hervorgerufen wurde.

A. Wolff Frank, einer der Begründer der deutschen Kaliindustrie, errichtete im Jahre 1865 in Staßfurt die erste größere Bromfabrik, in der er bereits im ersten Betriebsjahr 750 kg des wertvollen Stoffes herstellte. Die Produktion vervielfachte sich in den folgenden Jahren, und der reiche Gewinn gab auch anderen Kaliwerken Veranlassung, Bromfabriken zu errichten. So entstand nach und nach in Deutschland eine regelrechte Bromindustrie, die den größten Teil des Weltbedarfes an Brom zu decken vermochte. Viele Jahre lang zu einer Konvention fest zusammengeschlossen, konnten die Bromfabrikanten ihre Produktion der jeweiligen Nachfrage anpassen und die Verkaufspreise zweckmäßig regulieren. Leider ist diese Vereinigung später aufgelöst worden, was eine Überproduktion und Preistreiberei zur Folge hatte und manches neue Unternehmen entstehen ließ, das im Interesse der Kaliindustrie besser nicht gegründet worden wäre.

Das Verfahren, das Frank anwendete, liegt auch — mit geringen Abänderungen — der heutigen Bromfabrikation zugrunde und besteht darin, daß das Brom aus den in der Endlauge der Kalifabrikation enthaltenen Bromiden durch Chlorgas freigesetzt wird. Während aber

früher der Betrieb ein diskontinuierlicher war, arbeitet man heute nach einem verbesserten kontinuierlichen Verfahren, das höchste Ausbeuten an Brom und geringste Herstellungskosten gewährleistet und außerdem den Vorteil fast völliger Geruchlosigkeit besitzt.

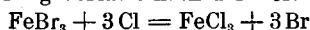
Eine solche moderne Bromapparatur besteht zunächst aus einem aus Granit- oder Sandsteinplatten zusammengesetzten Entwicklungsturm von etwa 5 m Höhe, der mit Füllkörpern oder Rohrmannplatten ausgefüllt ist, und durch den kontinuierlich die auf 80° vorgewärmte bromidhaltige Flüssigkeit von oben nach unten hindurchläuft. Dem Laugenstrom tritt von unten her Chlorgas und Dampf entgegen, von denen ersteres das Brom freimacht nach der Formel:



während letzterer die Bromdämpfe nach oben reißt. Am oberen Ende des Turmes tritt das Bromdampfgemisch in eine Kühlslange aus Ton ein, in der es kondensiert wird. Das Kondensat fließt in eine Florentiner Flasche, in der das schwere Brom sich am Boden ansammelt, während das Kondenswasser, durch wenig gelöstes Brom rotgelb gefärbt, in den Entwicklungsturm dauernd zurückläuft.

Die aus dem Turm austretende entbromte Salzlösung leitet man häufig durch einen, gleichfalls aus Granit- oder Sandsteinplatten zusammengesetzten Kasten (Kochstein), in welchem durch Zutritt von Frischdampf die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und damit von den letzten Resten freien Chlors und Broms befreit wird, die gasförmig und mit Wasserdampf gemischt, dem Entwicklungsturm zugeführt werden.

Das auf diese Weise aus den Solen herausdestillierte Rohbrom enthält immer noch Chlor und muß von diesem befreit werden, wenn es verkaufsfähig sein soll. Man raffiniert deshalb das Rohbrom, indem man es über eine konzentrierte Bromeisenlösung destilliert, was in der Weise geschieht, daß man eine Tonretorte etwa zur Hälfte mit Bromeisenlösung (Fe_3Br_8) füllt und in dünnem Strahl Rohbrom einlaufen läßt. Unter Selbsterwärmung der Masse geht die Destillation, die man noch durch Dampf usw. unterstützen kann, rasch vorstatten, und das reine Brom schlägt sich in einer vorgelegten tönernen Kühlslange nieder. Die Raffinierung verläuft nach der Formel:



und ist beendet, wenn das Destillat merkliche Mengen an Chlor enthält, was man ohne Schwierigkeit aus der Temperatur und dem spezifischen Gewicht ermitteln kann. Ein vom Verfasser konstruiertes Aräometer gestattet die Ausführung der Chlorbestimmung im Brom in wenigen Minuten mit großer Genauigkeit.

Eine wesentliche Vereinfachung der Bromraffinierung hat Ku**bierschky** dadurch erzielt, daß er das aus der Kühlslange austretende chlorhaltige Rohbrom in einem besonderen Gefäß bis nahe an den Siedepunkt des Broms erhitzt. Das als ein Flüssigkeitsgemisch zweier Körper mit weitabliegenden Siedepunkten anzusprechende Rohbrom wird hierbei der fraktionierten Destillation unterworfen, und zwar in der Weise, daß das entweichende Chlor dem Entwicklungsturm wieder zugeführt wird, während das chlorfreie Brom kontinuierlich durch eine Kühlslange abfließt und als tiefbraune Flüssigkeit vom spez. Gew. 3,15 bei 15° erhalten wird.

Es war naheliegend, die Anwendung des gasförmigen Chlors, die immerhin mancherlei Unannehmlichkeiten mit sich bringt, durch eine elektrolytische Methode zu ersetzen. Theoretisch müßte ein solches Verfahren glatt und ohne besondere Schwierigkeiten verlaufen und sich durch eine gewisse Eleganz vor der alten Fabrikationsweise auszeichnen. Besondere Mühe um die Einführung des elektrolytischen Prozesses haben sich Wünsche, Kosuth, Mehns und Rinkel gegeben, aber ihnen allen gelang es nicht, das alte Verfahren erfolgreich aus dem Felde

schlagen. Schlechte Ausbeuten, großer Stromverbrauch und letzten Endes kostspielige Anlagen und Reparaturen haben schließlich dahin geführt, daß man die wenigen Anlagen, die überhaupt in Betrieb gekommen sind, wieder stilllegte. Dazu kommt, daß durch die außerordentlich bequeme Beschaffung des in Stahlflaschen komprimierten flüssigen Chlors dem Bromfabrikanten die recht unangenehme Selbstherstellung des Chlors aus Chloriden, Braunstein und Schwefelsäure erspart wurde. Die immer noch zunehmende Alkalielektrolyse liefert eine so große Menge Chlor, daß die Industrie nur sehr schwer Verwendung dafür hat, und man ist froh, wenn man es zu einigermaßen guten Preisen an den Mann bringen kann.

Der größte Teil des in Deutschland erzeugten Broms dürfte zurzeit zur Herstellung von Bromsalzen verwendet werden, die in der Hauptsache als Arzneimittel einen gesuchten Handelsartikel bilden.

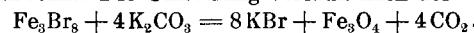
Das wichtigste Bromsalz ist das Bromkalium. Seine Herstellung erfolgte früher in der Weise, daß man Brom in angewärmte Kalilauge einlaufen ließ und die entstandene farblose Lösung zur Trockne eingedampft. Nach der Gleichung:



entsteht neben 5 Mol. Kaliumbromid noch 1 Mol. Kaliumbromat, das man zerstörte, indem man die trockene Salzmasse mit Kohlepulver mischte und glühte. Die ausgeglühte Substanz wurde dann in Wasser gelöst, die Lösung filtriert, eingedampft und zur Kristallisation gebracht.

In neuerer Zeit hat man dieses umständliche Verfahren umgangen und das Bromat in der Lösung durch Einwirkung reduzierender Substanzen, wie Schwefelwasserstoff, Thiosulfate, Sulfide usw., zerstört.

Die bekannteste und verbreitetste Methode zur Herstellung des Bromkaliums beruht auf der Wechselversetzung von Eisenbromürbromid und Kaliumcarbonat. Die Umsetzung verläuft nach der Formel:



Man verfährt in folgender Weise: In einem nicht zu kleinen Rührwerk wird durch Einblasen von Frischdampf eine Pottaschelösung vom ungefähren spez. Gew. 1,165 erhitzt und nach und nach eine Bromeisenlösung mit der Vorsicht hinzugefügt, daß die Masse immer alkalisch bleibt. Unter starker Kohlensäureentwicklung geht die Umsetzung glatt vor sich und ist beendet, wenn die Masse nur noch schwach alkalisch reagiert. Man läßt kurze Zeit kochen und preßt dann die Flüssigkeit, zusammen mit dem Eisenniederschlag, durch eine Filterpresse. Das klare Filtrat wird bis zur Salzhautbildung eingedampft und zur Kristallisation gebracht, während der Eisenschlamm in der Presse auf das sorgfältigste ausgesüßt wird.

Das zur Bromsalzherstellung nötige Bromeisen gewinnt man auf einfachste Weise, indem man in einem großen irdenen Gefäß Eisenblechabfälle mit Wasser übergießt und nach und nach Brom zufügt. Unter heftiger Selbsterwärmung geht die Reaktion schnell vor sich, und es bildet sich eine schwere, braune Flüssigkeit — Eisenbromürbromid. Man treibt die Lösung bis zum spez. Gew. von etwa 1,4.

In größerem Maßstabe und besonders da, wo man Bromeisen in fester Form gewinnen will, um es versenden zu können, arbeitet man mit einer Apparatur, die aus zwei würfelförmigen Granit- oder Sandsteinkästen besteht. Beide stehen durch eine Tonrohrleitung miteinander in Verbindung. In dem einen, meist kleineren Kasten wird das Brom in dünnem Strahl eingeleitet und mit Hilfe von Frischdampf vergast. Dieses Brom-Dampfgemisch führt man durch die Tonrohrleitung in den größeren Steinkasten, in welchem sich Eisenblechabfälle, Drehsäne usw. befinden, und läßt hier die Reaktion vor sich gehen. Man verfolgt den Verlauf des Prozesses an einem Thermometer und stellt Brom- und Dampfzuleitung ab, sobald die Temperatur im Apparat merklich sinkt. Jetzt öffnet man am Boden des Gefäßes einen Hahn und läßt die heiße, konzentrierte Bromeisenlösung in flache eiserne Kästen ab, in denen sie erkaltet und zu einer festen Masse erstarrt. Sie wird in Fässer eingestampft und bildet das Bromeisen des Handels mit einem Bromgehalt von 65 bis 70 %.

Ganz analog wie die Herstellung des Kaliumbromids verläuft auch die Fabrikation des Bromnatriums, nur mit dem Unterschied, daß man an Stelle der Pottasche eine Sodalösung verwendet und die filtrierte Lösung nicht kristallisiert läßt, sondern eindampft, wobei sich das Natriumbromid als feiner Salzbrei ausscheidet. Dieser wird abgeschleudert und getrocknet.

Das Bromammonium spielt im Handel keine besondere Rolle. Man stellt es her durch langsames Einleiten von Brom in Ammoniakflüssigkeit, wobei man darauf zu achten hat, daß die Flüssigkeit dauernd ammoniakalisch bleibt. Ist die Reaktion beendet, dampft man die filtrierte Flüssigkeit zur Trockne ein und bringt das noch warme Salz in Vorrats- oder Versandgefäß.

Die deutsche Bromindustrie hat schon seit ihrem Bestehen mit einer schweren Konkurrenz in Amerika zu kämpfen gehabt. Schon 1846 hat Dr. David Alter aus den Solen und Salzquellen zu Freeport Brom hergestellt, aber erst seit den siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts kann von einer namhaften Produktion gesprochen werden. Es wurden in Amerika insgesamt hergestellt:

1870	137 790 lbs	1901	552 043 lbs
1883	301 100 "	1902	523 918 "
1885	301 000 "	1904	897 100 "
1887	199 087 "	1910	245 437 "
1889	250 000 "	1911	651 541 "
1890	340 000 "	1912	647 200 "
1891	415 000 "	1913	572 400 "
1896	550 285 "	1914	576 991 "
1897	487 149 "	1915	855 857 "
1898	486 978 "	1916	728 520 "
1899	460 000 "	1917	895 499 "
1900	521 444 "	1918	1 727 156 "

Beachtenswert ist die bedeutende Steigerung der Produktion in den Kriegsjahren 1914–18, in denen Brom nicht nur zur Herstellung von Gaskampfmitteln im eigenen Lande verbraucht, sondern auch zum großen Teil in die mit Amerika verbündeten Länder eingeführt wurde.

Während Frankreich vor dem Weltkriege fast seinen Gesamtbedarf an Brom aus Deutschland bezog, hat es in den Kriegsjahren versucht, in Tunis eine eigene Bromindustrie ins Leben zu rufen. Dort wird in El Melah bei Zarzis, etwa 1 km vom Meere entfernt, eine Sole gewonnen, die verhältnismäßig reich an Brom ist. In sechs Kubierschky-Apparaten, von denen jeder täglich 100 cbm Lauge verarbeitet, wird das Brom in reiner Form gewonnen, und zwar aus

1 cbm Lauge von	27° Bé = 1,60 kg
1 cbm Lauge von 31–32° Bé	= 3,5–3,7 kg
1 cbm Lauge von	34° Bé = 5,20 kg.

Das zur Fabrikation nötige flüssige Chlor bezog man aus Frankreich. Ende 1918 wurde in Ain es Serab eine zweite Bromfabrik errichtet, die mit der anderen zusammen monatlich 80 000 kg Brom erzeugen soll, so daß Frankreich wohl in einen Wettbewerb mit Deutschland eintreten kann.

Bis jetzt ist dies allerdings noch nicht geschehen, und wahrscheinlich werden die hohen Transport- und Kohlenkosten zusammen mit dem

Stand der Valuta dafür sorgen, daß auch in Frankreich die Bäume nicht in den Himmel wachsen, und wenn Deutschland es versteht, die jetzige günstige Konjunktur geschickt und richtig auszunützen, wird es noch lange Jahre aus seiner Bromindustrie großen Nutzen ziehen können.

[A. 154.]

Über die Chloratdarstellung nach dem Liebigverfahren und die hierbei anfallenden Abwässer.

Von K. THUMM.

Abteilungsdirektor der Landesanstalt für Wasserhygiene zu Berlin-Dahlem.

Allgemeines.

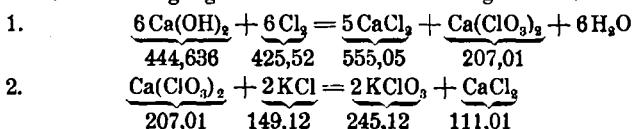
Die Chlorate von Kalium und Natrium werden bekanntlich im Großbetriebe nach zwei verschiedenen Verfahren hergestellt:

1. nach dem älteren, dem sogenannten Liebigverfahren durch Einleitung von Chlorgas in Kalkmilch und Überführung des gebildeten Calciumchlorats durch Chlorkalium oder Chlornatrium in die entsprechenden Alkalichlorate, oder
2. durch Elektrolyse von gesättigten Chlorkalium- oder Chlornatriumlösungen (ohne Benutzung eines sogenannten Diaphragmas) und unter Verwendung von Rührern in neutralen oder schwach sauren Bädern, wobei das Chlorat auszukristallisiert beginnt.

Zuerst wurde das ältere Verfahren durch das elektrolytische Verfahren verdrängt. Neuerdings scheint es aber wieder an Boden zu gewinnen, indem z. B. das bei der Elektrolyse von Alkalichloriden¹⁾ als Nebenerzeugnis anfallende freie Chlor nicht nur als Bombenchlor, oder durch Überführung in Salzsäure, sondern gelegentlich auch statt des weniger beständigen Chlorkaliks gewissermaßen in haltbarer, fester Form als Chlorat gespeichert wird.

Bei der Gewinnung von Chloraten auf dem Wege der Elektrolyse entstehen keine Abwässer; bei dem Liebigverfahren hat man es dagegen, wie z. B. in der Ammoniaksodaerzeugung oder bei der Darstellung hochprozentiger Phosphatkübler mit der Ableitung chlorcalciumhaltiger Abwässer zu tun, über die an der Hand besonderer Fälle der Praxis hier berichtet werden soll. Zu diesem Zwecke sei über das Liebigverfahren selbst zunächst folgendes vorausgeschickt:

Das Liebigverfahren und die dabei anfallenden Abwässer. Das „Liebig“- oder das „Kalk“-verfahren²⁾) bezweckt die Darstellung des Chlorats³⁾, wie bereits gesagt, durch Einwirkung von gasförmigem Chlor auf Kalkmilch und Umsetzung des entstehenden chlorsauren Kalkes mittels Chlorkalium in chlorsaures Kali, das dann unter Anwendung einer Tiefenkühlung zur Ausscheidung gebracht wird. Der Vorgang selbst verläuft nach folgenden Gleichungen:



An Abwässern entstehen also chlorcalciumhaltige Ablaugen, die einer Vorflut, sofern sie nicht auf Chlorcalcium verarbeitet werden können, Härtebildner und Chlorverbindungen zuführen, wozu bald geringere, bald größere Mengen Kaliumchlorat hinzukommen, die wie das Chlorcalcium in den Mutterläugen enthalten bleiben.

Die in den Chloratabwässern enthaltenen Härtebildner. Die vorstehenden Gleichungen lassen zunächst erkennen, daß — rein theoretisch gedacht — fünf Sechstel des eingeführten Chlors als Chlorcalcium zur Ableitung kommen, wobei das Chlor in die äquivalente Menge von nutzbarem Sauerstoff ($12\text{Cl} = 6\text{O}$) umgesetzt wird. Die Gleichungen zeigen in bezug auf die Abwasserfrage dann weiter, daß, wenn sich die Umsetzungen quantitativ, was nicht der Fall ist, vollziehen würden, aus 444,636 Teilen Kalkmilch — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — und 149,12 Teilen Chlorkalium — KCl — 245,12 Teile chlorsaures Kali — KClO_3 — gebildet werden müßten, wobei durch Einführung des wirk samen Chlors in Kalkmilch 555,05 Teile und durch Umsetzung des chlorsauren Kalkes mit Chlorkalium 111,01 Teile, insgesamt also 666,06 Teile Chlorcalcium entstehen müßten. Bei einer Tageserzeugung von 10 t Kaliumchlorat würde danach also, rein theoretisch berechnet, mit einem Chlorcalciumfall von 27,2 t, die als Härte in die Vorflut gelangen würden, zu rechnen sein.

Wie die nachstehenden, aus der Praxis heraus mitgeteilten drei Fälle erkennen lassen, ist diese theoretisch errechnete Zahl, worauf z. B. auch H. Ost hinweist⁴⁾, aber zu niedrig.

¹⁾ Elektrolyse, besonders von Chlornatrium, in warmer, gesättigter Lösung unter Benutzung eines Diaphragmas.

²⁾ Vgl. unter anderm Jurisch, K. W., Die Fabrikation von chlorsaurem Kali und anderen Chloraten, Berlin 1888, R. Gärtner, ferner: Enzyklop. Handbuch der Techn. Chemie, Bd. 4, S. 946 ff.; Fischer, F., Handbuch der Technologie, Bd. 1, S. 521 ff.; Leipzig 1900, Otto Wiegand; Lunge, Handbuch der Soda-industrie, Bd. 2, 1906.

³⁾ Der Einfachheit halber wird im nachstehenden nur von Kaliumchlorat die Rede sein.

⁴⁾ Vgl. unter anderm Ost, H., Lehrbuch der Chemischen Technologie, 8. Aufl., 1914, S. 151.

In einem der Praxis entnommenen Fall erhält man nämlich, wie uns mitgeteilt wird, bei der Gewinnung von 100 dz Kaliumchlorat 90—100 cbm Abfallauge mit rund 300 dz Chlorcalcium. In diesem Falle entstehen bei der Erzeugung von 10 t Kaliumchlorat (100%) also nicht 27,2, sondern 30 t (100%) Chlorcalcium.

In einem andern, der Literatur, und zwar Jurisch, entnommenen Fall, der angibt⁵⁾, daß 89,23% des Chlors auf die Bildung von Chlorcalcium und 10,77% auf die Entstehung von chlorsaurem Kali entfallen, erhält man — die Chlorwerte auf Chlorcalcium und chlorsaures Kali umgerechnet — 139,68 CaCl_2 und 37,2 KClO_3 . Nach Jurisch wäre also bei einer Chloraterzeugung von 10 t mit einem Chlorcalciumfall von 37,63 t zu rechnen.

In einem dritten, neuesten Fall der Praxis wird endlich angegeben, daß bei der Erzeugung von 10 t Kaliumchlorat 140 cbm Abwasser mit einem Gehalt bis 300 kg Chlorcalcium erhalten werden, wobei etwa 6—8 kg Kaliumchlorat⁶⁾ im Kubikmeter in den Ablaugen als Fabrikationsverlust enthalten sein sollen. In diesem letzten Fall beträgt der Chlorcalciumfall 42 t, die bei der Herstellung von 10 t chlorsaurem Kali als Abfallerzeugnis erhalten würden.

In den beim Liebigverfahren anfallenden chlorcalciumhaltigen Abwässern, die in der Literatur teils als „letzte Mutterlauge“, teils als „Endlauge“ (so z. B. im „Muspratt“), teils als „Abfallauge“ bezeichnet werden, ergeben sich nach den vorstehenden Ausführungen bei der Herstellung von 10 t Kaliumchlorat zusammengefaßt also folgende Chlorcalciummengen:

1. nach theoretischer Berechnung	27,2 t CaCl_2
2. nach einem Fall der Praxis	30,0 t CaCl_2
3. nach Jurisch	37,6 t CaCl_2
4. nach einem anderen Fall der Praxis . . .	42,0 t CaCl_2

Diese Mengen, und zwar schon der niedrige Wert, sind so bedeutend daß sie z. B. nach den bei der Ammoniaksodafabrikation gemachten Erfahrungen nur selten, wenigstens in vollem Umfange, auf Chlorcalcium nutzbringend verarbeitet werden können. Sie einem öffentlichen Wasserlauf zuzuführen, bleibt deshalb zumeist nur übrig, wobei es natürlich auf die im Einzelfall bestehenden Verhältnisse ankommt, unter welchen Voraussetzungen dies geschehen kann, damit das Auftreten von Schwierigkeiten dabei vermieden wird.

Die Chloratabwässer und die Vorflut.

In dem zu 4. erwähnten Fall ist der Chlorcalciumfall nach Ansicht des Werkes, von dem uns dieser Wert mitgeteilt wurde, „besonders hoch“ gegriffen. Will man vor Überraschungen sicher sein, so wird man gut tun, diesen Wert in der Praxis der Verhärtingsfrage eines Vorfluters durch Chloratabwässer trotzdem zu benutzen. Bei der Herstellung von 10 t Kaliumchlorat wird deshalb im nachstehenden auch von uns mit einem täglichen Chlorcalciumfall von 42 t gerechnet werden und bei der anzustellenden Berechnung der Verhärtung des Vorflutwassers, ebenso wie bei gleichwertigen Abwasserarten (z. B. von Ammoniaksodafabriken und dgl.) gleichzeitig angenommen werden, daß diese Chlorcalciummengen über die 24 Stunden des Tages gleichmäßig verteilt zur Ableitung gebracht werden.

Die unter diesen Voraussetzungen anzustellende Berechnung ergibt das Folgende: 111,01 Teile Chlorcalcium (CaCl_2) entsprechen, wie bekannt, 56,09 Teilen Calciumoxyd (CaO); die 42 t entsprechen demnach also 21,22 t CaO , die in 24 Stunden zur Ableitung gebracht werden sollen.

Das sind in der Sekunde $\frac{86400}{21220} = 0,2456 \text{ kg CaO} = \text{rd. } 245 \text{ g CaO}$, die, in 1 cbm des Vorflutwassers gelöst, diesem eine Zusatzhärte von 24,5 D. G. erteilen.

Bei der Gewinnung von 10 t = 100 dz Kaliumchlorat am Tage entstehen also Abwässer, die 1 cbm/sec des Vorflutwassers um 24,5 D. G. verhärten; bei 1000 dz täglicher Chloraterzeugung wird 1 cbm/sec des Vorflutwassers also um 245 D. G. verhärtet.

Carnallitabwässer, Ammoniaksodafabrikabwässer und Chloratabwässer sind, praktisch gesprochen, gleichartig beschaffene Abwässer, so daß ein Vergleich dieser drei Abwasserarten hinsichtlich ihrer Härtebildner hier nicht unzweckmäßig erscheint. Eine Tagesverarbeitung oder eine Tageserzeugung von 1000 dz

1. Carnallit	verhärtet 1 cbm/sec der Vorflut um 11,7 D. G.
2. calc. Soda	" 1 " " " 61,4 "
3. Kaliumchlorat	" 1 " " " 245 "

d. h. 10 t Kaliumchloratgewinnung sind also in der Abwasserfrage, nach ihren Härtebildnern beurteilt, einer Ammoniaksodaerzeugung von rd. 40 t und einer Carnallitverarbeitung von rd. 200 t (2000 dz) gleichzusetzen.

Die in den Chloratabwässern enthaltenen Chloride. Bei der Zuführung von Salzwässern zur Vorflut spielen bekanntlich nicht nur die Härtebildner, sondern auch die Chloride eine Rolle, die dabei aus praktischen Überlegungen heraus in ihrem Verhältnis zu den Härtewerten zum Ausdruck gebracht werden. Bei den Chloratabwässe handelt es sich lediglich um Chlorcalcium. Das Verhältnis der Härte zum Chlor beträgt hier also auf 1 D. G. Härte rd. 13 mg/l Chlor. Bei einer Tageserzeugung von 10 t Chlorat, die 1 cbm/sec des Vorflutwassers

⁵⁾ a. a. O., S. 169.

⁶⁾ Jurisch gibt höhere Verluste (etwa von 12—18) an.