

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige

Sulfat, Salzsäure, Leblancverfahren

Lunge, Georg

Braunschweig, 1894

Achtes Kapitel. Schwache Säure. Controle der Condensation.
Betriebsresultate. Reinigung, Pumpen, Versendung der Salzsäure

Nicht zur directen Gewinnung, und kaum zu großer Verwerthung, sondern wohl nur zur Beseitigung von Salzsäure in Ofengasen schlug Precht vor (Deutsch. Pat. 19 769), diese Gase durch gebrauchte Knochenkohle von der Rübenzuckerfabrikation absorbiren zu lassen; dadurch sollte das Calciumcarbonat beseitigt und die Knochenkohle wieder belebt werden. Diesem, an sich nur unter ganz ausnahmsweisen Bedingungen durchführbaren Vorschlage dürfte das Bedenken entgegenstehen, daß die schweflige Säure und Schwefelsäure jener Gase auf die Knochenkohle zu schädlich einwirken würden.

Ein anderes Verfahren zur Beseitigung von Salzsäuregas aus Gemengen mit Luft u. s. w. ist das von Buissine (Franz. Pat. Nr. 222 801), welcher dazu mit Wasser befeuchtete Pyrit=Abbrände anwendet, die die Salzsäure sehr vollkommen absorbiren sollen. Dabei bildet sich je nach den Umständen festes Eisenchlorid oder eine Lösung desselben, die man natürlich verwenden kann.

Achtes Capitel.

Schwache Säure. Controle der Condensation. Betriebsresultate. Reinigung, Pumpen, Versendung der Salzsäure.

Die Arbeit mit den Condensationsapparaten ist eine ungemein einfache, und beschränkt sich auf die Beobachtung zweier Dinge: erstens, der möglichst vollkommenen Condensation aller in den Gasen enthaltenen Salzsäure; zweitens, der Gewinnung von möglichst viel starker Salzsäure. In manchen oben berührten Fällen fällt die zweite Anforderung ganz fort. Bei ungenügendem Kühl- und Condensationsraum oder unzuweckmäßiger Einrichtung der Apparate werden sich beide Anforderungen gegenseitig im Wege stehen; um dabei so gut wie alles HCl zu condensiren, wird man dann unverhältnißmäßig viel Wasser anwenden und somit keine starke Säure gewinnen können. Bei einem rationellen Systeme dagegen, wie sie oben beschrieben worden sind, kann man mit Zug und Recht die Anforderung stellen, daß wenigstens das Pfannengas so gut wie vollständig, sage bis auf $\frac{1}{2}$ oder 1 Proc., und zwar sämmtlich zu starker Säure condensirt werde. Das Muffelgas, sowie das Gas aus offenen Flammöfen, läßt sich ebenfalls noch ganz vollständig condensiren; jedoch geschah dies früher bei dem Muffelgas häufig, bei dem Flammofengas stets selbst in den besten Fabriken nur mit Hülfe eines Waschthurmes, so daß also eine gewisse Quantität der Säure in Form von schwach saurem Wasser erhalten wurde, welches nur sehr beschränkte Anwendung finden konnte. Man verwendete es namentlich da, wo ohnehin eine Verdünnung der starken Säure eintreten mußte, z. B. in der Fabrication von doppelt kohlensaurem Natron, und in der Schwefelregeneration; jedoch mußte man dabei meist starke Säure zusetzen, und diese beiden Verwendungen sind ohnehin jetzt als erloschen zu betrachten. Fernere Verwendungen sind die zur

Ausziehung des Kupfers aus geröstetem Pyrit (wozu aber meist von der Chlorirenden Röstung schon genug Säure geliefert wird), zur Reinigung von Koks, Eisenerzen und feuerfesten Thonen von solchen Stoffen, welche ihrer Qualität schaden; jedoch ist es nur ganz ausnahmsweise möglich, die schwache Thurmssäure zu den letzteren Zwecken zu verwenden, weil ihr sehr geringer Werth die verhältnißmäßig enormen Verpackungs- und Transportkosten unmöglich tragen könnte. Gewöhnlich wird man es umgekehrt darauf anlegen, lieber die Mineralien, Erze zc. in die Fabrik zu transportiren und gleich dort mit der schwachen Säure zu behandeln. Eine solche Verwendung findet z. B. die schwache Säure zu Stolberg für die Reinigung von Zinkerz. In ähnlicher Weise würde man verfahren, wenn man den Vorschlag von J. Maxwell Lyte (Engl. Patent vom 15. Februar 1877) ausführen wollte. Nach diesem soll man gemischte Erze von Bleiglanz und Blende, welche man bekanntlich selbst bei nicht ganz unbedeutendem Silbergehalt häufig nicht vortheilhaft verhütten kann, mit „mäßig concentrirter“ Salzsäure und Wasserdampf digeriren, bis das Zink und Eisen sich auflösen, nebst etwas Chlorblei, welches jedoch beim Erkalten der Lösung auskrystallisirt. Dieses wird mit der Hauptmenge des Chlorbleies, welche im Rückstande bleibt, zusammen auf Blei verarbeitet: die Lösung von Chlorzink wird mit Kalk in der Siedhitze gefällt, das Zinkhydroxyd in Ziegelform gepreßt und wie gewöhnlich verhüttet (was bekanntlich bei dieser Gewinnungsart schwierig ist).

Es bleibt jedenfalls immer das Bestreben des Sulfatfabrikanten, die Production schwacher Säure auf ein Minimum zu beschränken, was eben nur durch rationelle Kühl- und Condensationsapparate möglich ist, und wozu natürlich auch die im vorigen Capitel berührten Einrichtungen zur Verwendung der schwachen Säure für Speisung der Thürme gehören.

Man ist heute in den meisten gut eingerichteten Fabriken dahin gekommen, die Waschthürme auch für Ruffelöfen ganz abzuschaffen, entweder (wie namentlich in England) dadurch, daß man den Kofsthürmen außerordentlich große Dimensionen giebt, oder aber durch Einschaltung einer genügenden Anzahl von Trögen oder Thonflaschen zwischen dem Sulfatofen und dem Thurme. In Folge davon ist die Menge der schwachen Salzsäure viel geringer geworden; was davon noch gemacht wird, verwendet man meist zur Speisung der Hauptthürme (S. 302).

Controle der Condensation.

Die Controle der Salzsäure-Fabrikation muß sowohl die Stärke der Säure, als auch ihre völlige Condensation berücksichtigen. Die aus den Thürmen, resp. Trögen oder Thonflaschen abfließende Säure soll bei Verkaufssäure 21 bis 22° B. (17 bis 18° D.) im Winter, 19 bis 20° B. (15 bis 16° D.) im Sommer zeigen; bei Verbrauchssäure genügen häufig 15 bis 18° B. (11½ bis 14° D.); besser ist jedoch auch obige Stärke. Man nimmt in den meisten Fabriken nur einige Male des Tages Proben, welche man mit dem Aräometer prüft; besser ist es jedoch, die aus den Apparaten abfließende Säure durch einen Glaszylinder fließen zu lassen, in welchem ein Aräometer befindlich ist, so daß man mit einem Blicke sich von der Stärke der Säure überzeugen kann, ohne den Zeitaufenthalt und die Unannehmlichkeit des Probeziehens zu haben.

Man verliere natürlich nie aus den Augen, daß das Aräometer bei erhöhter Temperatur viel weniger zeigt; daß also z. B. nach der auf S. 36 gegebenen Tabelle eine Salzsäure, welche bei 19,5° C. 13° B. zeigt, bei 100° C. nur 9° B. zeigen wird. Man muß also die Säure vor dem Messen auf gewöhnliche Temperatur abkühlen lassen.

Angus Smith giebt (im 11. Bericht der englischen Fabrik-Inspection, S. 40) ein speciellcs Beispiel des Herganges der Condensation in einer Fabrik zu St. Helens, welche in 24 Stunden 6,6 Tonnen rohes Kochsalz verarbeitet und daraus 3,808 Tonnen reines HCl oder 12,694 flüssige 30 procentige Salzsäure von 1,155 Volumgewicht erhalten sollte. Es scheint, daß hier ein Muffelofen vorhanden war und Pfannen- und Ofengas in einen gemeinschaftlichen Thurm gingen. Vorher passirten sie einen kleinen Behälter dicht bei dem Ofen, in welchem sich in 24 Stunden etwa 9 Liter sehr unreiner Salzsäure von 27 Proc. und 46° C. verdichteten. In einem zweiten, entfernteren Behälter sammelten sich in der nämlichen Zeit 1360 Liter 31 procentige Salzsäure von 32° an; der Thurm lieferte 11,32 cbm 29 procentige Salzsäure von 54,5°. Der Gehalt der entwickelten sauren Gase an Salzsäure und Wasserdampf wurde bei zwei verschiedenen Untersuchungen wie folgt gefunden (augenscheinlich I. zur Zeit der intensivsten, II. zur Zeit der schwächsten Gasentwicklung).

I.

	Gramm Wasser in 1 cbm Gas	Gramm Salzsäure in 1 cbm Gas
Gas 1 m von der Pfanne	1109,27	1511,99
„ in der Nähe des Calcinirofens . .	44,35	304,53
Am Eingange zum Thurme	51,06	293,38

II.

Gas 1 m von der Pfanne	146,0	129,66
„ in der Nähe des Calcinirofens . .	1,46	65,46
Am Eingange zum Thurme	16,23	37,85

Die Temperatur der Gase aus der Pfanne betrug 180°, aus dem Glühofen 315°; am Eingange zum Thurme 60°; trotzdem war, wie man sieht, an dieser Stelle nur ein Achtel des HCl condensirt, und der Thurm muß noch sieben Achtel der Condensation leisten, was augenscheinlich nur durch das in ihm herabströmende Wasser erreicht wird.

Man vergleiche auch die speciellen Angaben über die Condensation in der Griesheimer Fabrik, S. 268 ff.

Sehr wichtig ist die Regulirung des Zuges, wenn der Thurm nicht unmittelbar mit der Atmosphäre communicirt, sondern ein Canal von demselben zu dem Schornstein abgeht. Man muß in demselben jedenfalls einen Schieber (aus starkem Glas, Schiefer, Steinzeug oder Blei) haben, welcher nur so weit geöffnet wird, daß das Gas eben noch durchgehen kann und nicht aus den Arbeitsthüren der Defen herausbläst. Wenn man mehr Zug giebt, so ist es nicht zu vermeiden, daß etwas uncondensirtes Salzsäuregas mit in den Kamin gelangt, selbst wenn ein Ueberschuß von Wasser vorhanden ist; in manchen Fabriken wird geradezu der

Schieber unter Schloß und Niegel gelegt, weil sonst die Leute am Sulfatofen ihn gern weiter aufmachen, um besseren Zug zu bekommen. Wenn umgekehrt der Zug in dem Condensator nicht genügend ist, was namentlich später leicht eintritt, sobald die Koksfüllung sich gesetzt hat, so kann man entweder durch einen Dampfstrahl im Ausgangsrohre, oder auch durch einen Wasserstrahl nach Art der Bunsen'schen Filtrirpumpe nachhelfen; für letzteren muß dann ein abwärtsgehendes Rohr vorhanden sein.

Von größter Wichtigkeit ist die Controle des Entweichens von uncondensirtem Säuregas. Bei ziemlich feuchter Luft, wie sie in England in der Regel, auf dem Continent aber doch häufig nicht vorhanden ist, kann man schon an dem Aussehen der aus dem Apparate entweichenden Dämpfe bei geübtem Auge einen Schluß auf das Entweichen von Gas ziehen. Zwar sieht man aus den offenen Röhren der Pfannenthürme, welche direct mit der Atmosphäre in Verbindung stehen, auch bei vollkommenster Condensation fortwährend weiße Wölkchen entweichen; diese bestehen aber dann nur aus Wasserdampf, und unterscheiden sich von salzsäurehaltigem Gase dadurch, daß sie sich sofort in der äußeren Luft auflösen und zerstreuen. Die salzsäurehaltigen Gase dagegen bilden dicke, weiße Nebel, welche sich bei feuchterem Wetter als schwerer Schleier auf weite Entfernung hinziehen und lange in dieser Form zusammenhalten. Häufig treten diese Nebel erst auf, wenn das Gas mit der äußeren Luft in Berührung kommt.

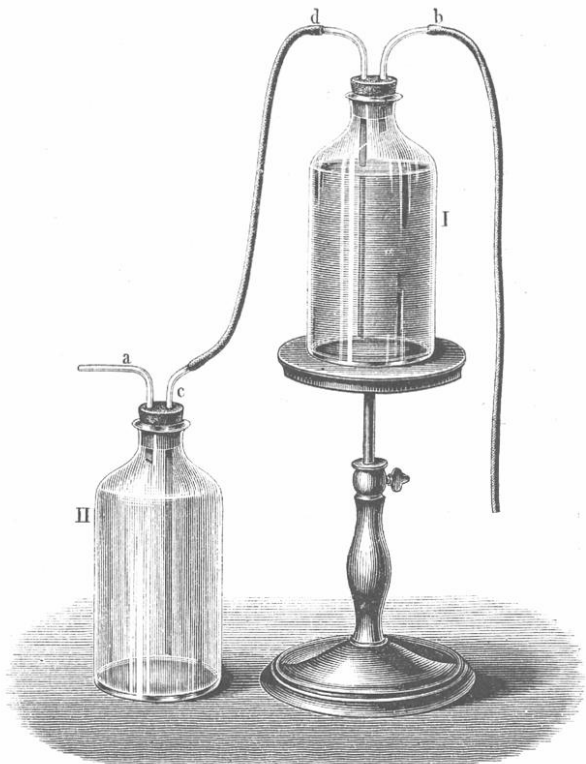
In England, wo das Gesetz ein Maximum von entweichender Salzsäure vorschreibt, und in gut geleiteten Fabriken auch anderswo, begnügt man sich nicht mit dem Aussehen der Gase, sondern stellt stets chemische Proben an. Das entschieden Wünschenswertheste wäre dabei, wenn man einmal den Cubikinhalte des entweichenden Gases genau feststellen, und wenn man zweitens continuirlich eine gemessene Portion desselben durch ein Absorptionsmittel leiten könnte. Das Erstere, die Ermittlung des gesammten austretenden Gasvolumens, hat große Schwierigkeiten, selbst mit Hilfe der Anemometer, die Bd. I, S. 395 ff., beschrieben worden sind. Auch die continuirliche Entnehmung und Messung von Proben hat große praktische Schwierigkeiten; am besten bewährt sich noch eine kleine Gasuhr, welche, um die Corrosion ihrer Theile zu vermindern, hinter dem Absorptionsapparate aufgestellt wird.

Gewöhnlich wird aber nur ein bestimmtes Volumen Gas einmal aus dem Eintrittsrohr und zweitens aus dem Austrittsrohr der Gase abgesogen, und das Verhältniß der Salzsäure in beiden bestimmt. Zum Absaugen bedienen sich die englischen Inspectoren kleiner „Fingerpumpen“, d. h. Kautschukbirnen, welche beim Zusammenpressen fast ganz constante Luftmengen ausgeben; besser sind stehende Aspiratoren. Ein sehr einfacher und billiger Apparat dieser Art ist in Fig. 153 abgebildet. Der Apparat besteht aus zwei Glasflaschen I und II, von ca. $2\frac{1}{2}$ Liter Inhalt, mit guten Kork- oder noch besser Kautschukstöpseln, welche zweimal durchbohrt sind. In jedem Stöpsel steckt ein dicht unter ihm endendes, und ein anderes bis auf den Boden der Flasche reichendes Knierohr. Erstere heißen *a* und *b*, letztere *c* und *d*. Die Röhren *c* und *d* sind durch einen Kautschukschlauch verbunden; ein anderer Schlauch verbindet entweder *a* oder *b* mit dem Apparate, durch welchen Luft gesaugt werden soll, also z. B. mit einer kleinen Woulff'schen

Flasche, welche Wasser enthält und ihrerseits mit dem Ausführungsrohre der Condensationsvorrichtung in Verbindung steht.

Die eine Flasche, also z. B. *I*, wird auf einem Holzgestell oder auf Ziegeln und dergleichen so hoch aufgestellt, daß ihr Boden über dem Halse von *II* befindlich ist. Wenn man nun *b* mit dem Arbeitsapparate verbindet, und an *a* einen Augenblick saugt, so fängt der von *c*, *d* und dem Gummischlauch gebildete Heber an zu fließen, und durch *b* wird Luft aspirirt. Wenn der Inhalt von *I* ausgeflossen ist, nimmt man den Schlauch von *b* fort, stellt die beiden Flaschen um, so

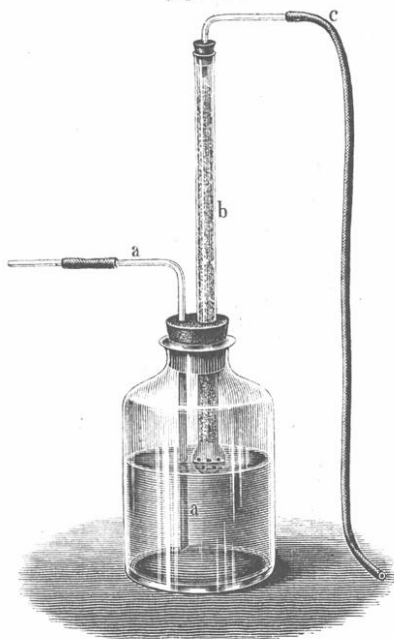
Fig. 153.



daß jetzt *II* oben zu stehen kommt und steckt den Schlauch auf *a* auf; die Verbindung zwischen *c* und *d* bleibt unberührt. Man braucht nur an *b* zu saugen, um den Apparat wieder spielen zu lassen; gewöhnlich bleibt aber in dem Rohre *d* noch so viel Wasser in Form von Perlen stehen, daß der Heber gleich wieder von selbst zu laufen anfängt. Man ermittelt ein für allemal das Volumen oder Gewicht der Wassermenge, welche aus den Flaschen ausfließt, unabhängig von der kleinen Wassermenge, die immer zurückbleibt, welche aber in beiden Flaschen so nahe wie möglich gleich sein muß; auch kann man natürlich, zu genaueren Bestimmungen, die Flaschen noch mit einer angeklebten Papierscala versehen.

Zur Absorption der sauren Gase bedient man sich entweder des destillirten Wassers, oder schwacher Sodaaflösung, oder auch einer gemessenen Menge titrirter Silberlösung. In letzterem Falle muß man immer mit der Gay-Lussac'schen Schüttelmethode austitriren; im ersteren Falle kann man die Mohr'sche Methode mit einer gewissen Modification anwenden (vergl. Zeitschr. f. anal. Chem. 1873, 12, 424). Ein Gehalt von schwefliger Säure findet sich stets, nicht nur in den Schornsteingasen, sondern auch in dem aus dem Condensationsthurme austretenden Gase noch vor der Mischung mit den Feuergasen, vermuthlich entstanden durch Einwirkung von dampfförmiger Schwefelsäure (bezw. SO_3) auf die die Füllung des Condensationsthurmes bildenden Koks. Selbst kleine Mengen schwefliger Säure

Fig. 154.



machen eine Chlorbestimmung nach Mohr (mit chromsaurem Kali als Indicator) unthunlich. Man ist aber darum doch noch nicht genöthigt, zu der viel unbequemerem und langwierigeren Gay-Lussac'schen Chlorbestimmungsmethode zu greifen, sondern man kann folgendermaßen verfahren. Man versetzt die auf Salzsäure zu titrende Flüssigkeit tropfenweise mit Chamäleonlösung, bis eine ganz schwache rosenrothe Färbung eintritt. Alle schweflige Säure ist jetzt zu Schwefelsäure oxydirt, welche bei der großen Verdünnung durchaus nicht störend wirkt. Man neutralisirt nun mit kohlensaurem Natron, wobei ein Tropfen im Ueberschuß keinen Schaden verursacht, setzt chromsaures Kali zu, und titirt mit Silberlösung aus. Der geringe Ueberschuß von Chamäleon hat nichts zu sagen und beeinträchtigt die Schärfe der Endreaction nicht im Mindesten.

Um mit Sicherheit die geringste Menge von Salzsäure in dem großen Volumen austretender Gase zu absorbiren, genügt ein einfaches Durchstreichen der Gasblasen in einer Woulff'schen Flasche und dergleichen nicht. Man muß vielmehr eine größere Berührungsfläche zwischen Gas und Wasser herstellen, wozu unter vielen anderen der in Fig. 154 gezeichnete kleine Apparat sich gut eignet. Das Gas tritt hier durch das Rohr *a*, wie gewöhnlich nahe am Boden der Flasche, also unter dem Wasserspiegel, ein; der Austritt erfolgt durch das weite Rohr *b*, welches bei *c* mit dem Aspirator verbunden ist. Das Rohr *b* ist unten zu einer Kugel aufgeblasen, in welcher verschiedene kleine Löcher angebracht sind; darüber ist das Rohr mit Glasbrocken gefüllt. Es wird bis gerade auf den Flüssigkeitsspiegel niedergeschoben, und der Gasstrom reißt dann etwas Flüssigkeit durch die feinen Löcher mit nach *b*, wo das Gas und die Flüssigkeiten durch die Glasbrocken zu

Schaum zertheilt werden und in innige Berührung mit einander kommen. Das Rohr *b* muß ziemlich lang sein, weil die Flüssigkeit ziemlich hoch in dasselbe hinaufgesaugt wird. Statt der durchlöcherten Glasgugel kann man auch ein offenes Glasrohr nehmen, das durch einen mit feinen Längsrillen versehenen Kork verschlossen ist.

Zum Zwecke des Entnehmens der Gasproben müssen an geeigneten Stellen der Leitungsröhren Löcher von etwa 25 mm Weite gebohrt sein, für gewöhnlich natürlich verstopft; man setzt in diese einen Kork ein, in welchem ein Glasrohr steckt, das etwa bis zu einem Drittel des Radius der Gasleitung, vom Umfange gerechnet, reicht, und welches so gestellt sein muß, daß keine Tröpfchen von etwa sich verdichtender Säure hineinfallen können; außen ist dieses dann mit der Absorptionsflasche, und diese mit dem Aspirator verbunden.

Zurisch (Chem. Ind. 1893, p. 425) hat eine Reihe von Versuchen angestellt, aus denen hervorgeht, daß sowohl bei horizontalen wie auch bei aufwärts und abwärts gerichteten Luftströmen, in Bleiröhren, Thonröhren und Schornsteinen, die Annahme, daß die Geschwindigkeit des Gasstromes, bei einer Entfernung von einem Drittel des Radius, vom Umfange aus gerechnet, gleich der mittleren Geschwindigkeit des Gasstromes in der ganzen Leitung sei, zu Fehlern führe, die zwischen -3 und $+30$ Proc. liegen können. Für genauere Untersuchungen sei daher die Messung der Geschwindigkeit (im vorliegenden Falle das Absaugen von Gasproben) auf verschiedenen Punkten des Radius unerlässlich. — Leider bekommt man aus der Untersuchung von Zurisch keinerlei Andeutung, wie man es anstellen soll, um aus diesen „verschiedenen Punkten des Radius“ die mittlere Geschwindigkeit, bezw. die wahre Zusammensetzung des Gasstromes abzuleiten, es wird daher wohl bei der früheren Methode bleiben müssen, die jedenfalls brauchbare Vergleichungsergebnisse liefern wird.

Beim Hargreaves-Verfahren wird durch die mechanische Formung und continuirliche Trocknung des Salzes nach dem oben, S. 215 ff., beschriebenen Verfahren stets eine gewisse Menge Salz in die Züge fortgerissen, und hierdurch kann das Resultat der Ramin-Inspection zu hoch erscheinen, wenn man die Chloride im Ramingase bestimmt. Fletcher (englischer amtlicher Bericht 1877/78, S. 76) fand, daß sich dieser Fehler vermeiden ließ, wenn man das aspirirte Gas durch Asbest filtrirte. Glaswolle war nicht brauchbar, weil sie Salzsäure zurückhielt (wahrscheinlich durch chemische Einwirkung), während Asbest bei Temperaturen über 110°C . keine Salzsäure zurückhielt. Vergl. auch Davis, Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 375.

Die Commission der englischen Sodafabrikanten schrieb 1881 folgende Regeln für die Controle des Salzsäure-Entweichens vor. Man entnehme eine continuirliche Gasprobe durch 24 Stunden hindurch, und täglich eine einmalige Probe mit einer Kautschukpumpe zu bestimmter Zeit, wenn vermuthlich gerade am meisten Gas entweicht; es muß dabei angegeben werden, wie viel Feuer gas das Brennmaterial in den Ramin abgibt, ob man in Flammöfen oder Muffelöfen calcinirt zc. Der Absorptions-Apparat bestehe aus drei Flaschen oder Röhren, gefüllt mit mindestens 100 ccm Flüssigkeit auf eine Tiefe von 75 mm. Die Oeffnung des Eintrittsrohres in die erste Flasche sei nicht über 0,8 mm, in die beiden anderen nicht über

0,5 mm (zu controliren durch Eisendraht von dieser Stärke). Als Absorptionsflüssigkeit diene chlorfreies destillirtes Wasser. Die Schnelligkeit des Abfaugens betrage so nahe als möglich $\frac{1}{2}$ Cubikfuß (= 14 Liter) pro Stunde. Das Luftvolumen ist für Temperatur und Barometerstand zu corrigiren. Die Analyse wird durch Titriren mit Zehntelnormal-Silberlösung mit chromsaurem Kali als Indicator gemacht. (Es fehlt hier eine Hinweisung darauf, daß dieser Indicator sehr häufig unbrauchbar ist, nämlich wenn zugleich SO_2 im Gase vorkommt. Hierauf hat Messel aufmerksam gemacht; der Verfasser hat gezeigt, daß man durch Zusatz von Chamäleon bis zur schwachen Rosafärbung den Uebelstand völlig beheben kann; vergl. oben S. 342.)

Es sei hier übrigens auf die Apparate zur Untersuchung der Austrittsgase aus den Bleikammern verwiesen, die im ersten Bande, S. 452 ff., beschrieben und mutatis mutandis auch hier anzuwenden sind. Dort finden sich auch auf S. 459 Abbildungen von zweckmäßigen Absorptionsapparaten, u. a. der in England vielfach gebrauchten Todd'schen Röhren. Auch hier sei nochmals auf die Aufsätze von Lovett (Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 210), Pringle (ebendasselbst 1883, p. 58) und Davis (Chem. News 41, 188) hingewiesen, welche diese Untersuchungen, wie sie in England üblich sind, genauer beschreiben; ferner auf mein „Taschenbuch für Soda-Industrie“ 2. Aufl., S. 153.

Aus den amtlichen Berichten der englischen Regierungs-Inspection, die seit 1863 das Entweichen von Salzsäure in den Fabriken controliren, seien die Angaben aus den letzten Jahren gemacht. Im Jahre 1891 besaßen England, Schottland und Irland 27 (kleine) Fabriken mit Cylindern und 83 eigentliche Soda-(Sulfat)-Fabriken, die im Großen Salz zerlegten:

	1888	1889	1890	1891	1892	1893
Menge des auf Sulfat verarbeiteten Kochsalzes Tonnen	585 498	584 203	602 769	567 863	519 593	467 562
Durchschnittl. Menge des entwickenen HCl Gran pro Cubikfuß	0,089	0,088	0,090	0,081	0,093	0,090
dito Gramm pro cbm	0,205	0,202	0,207	0,186	0,214	0,207
dito in Procenten des überhaupt entwickelten HCl	1,960	1,943	1,950	2,182	1,937	1,716

Andere Angaben finden sich oben S. 326.

Betriebsergebnisse.

Es sind solche schon früher an mehreren Stellen angegeben worden, namentlich soweit sie die frühere Unvollständigkeit der Condensation bewiesen. Häufig sind in den Fabriken, die ihre Säure ganz oder größtentheils sofort weiter verarbeiten, gar keine Einrichtungen getroffen, um die producirte Salzsäure genau messen zu können; nur wo sämmtliche Säure verkauft wird, hat man eine vollständige Controle darüber. So viel steht fest, daß bei wirklich guten Condensations-Einrichtungen der größte Theil aller entwickelten Salzsäure wirklich gewonnen werden kann. Theoretisch sollten 100 Theile Chlornatrium liefern:

$$\frac{36,46 \times 100}{58,46} = 62,36$$

trockenes HCl, oder ausgedrückt in Säure von 21° B. = 1,171 Vol.-Gew. = 33,65 Proc. HCl bei 15°: 185,3 Gewichtstheile oder 158 Liter für 100 kg NaCl. 100 kg 93 procentiges Kochsalz, wie das englische, sollten demnach theoretisch liefern: 172,3 kg oder 145 Liter (bei 15°) Salzsäure von obigem Gehalte. 98 procentiges Steinsalz von Neu-Staffurt sollte theoretisch liefern: 181,5 kg oder 154,8 Liter Salzsäure von 21° B., oder 191,3 kg Säure von 20° B.

Bei der Berechnung der zu erhaltenden Säure muß man natürlich nicht nur auf den Chlornatriumgehalt des angewendeten Kochsalzes, sondern auch auf denjenigen des daraus dargestellten Sulfates Rücksicht nehmen. Hierdurch verringert sich die mögliche Ausbeute in entsprechendem Maße.

Von den vielen Angaben über die wirkliche Ausbeute an Salzsäure seien nur einige wenige hier wiedergegeben. Henry Allhusen (Vortrag in der Englischen Naturforschergesellschaft 1864; Auszug in Richardson und Watt's Chemical Technology, vol. 5, p. 235) giebt als Resultat von sechs genauen Versuchen im Großen an, von der möglichen Salzsäure erhalten zu haben:

68,60	Proc. aus dem Pfannengase,
29,40	„ „ „ Dfengase (Flammofen),
2,00	„ Verlust.

Clapham (ebend. p. 260) giebt als Resultat von sechs monatlichen genauen Beobachtungen:

100 feines Salz	gab	55,80	Salzsäure,
In Sulfat gelassen		1,52	„
Verlust		0,38	„
		57,70	mögliche Säure.

In Garrett's Fabrik zu Wigan wurden condensirt (erster Bericht der englischen Inspection):

In den Steintrögen		66,04	Proc.
In darauf folgenden Thonflaschen		33,396	„
Im „ „ Kofsthurme		0,562	„
Gefunden im Gase hinter dem letzteren		0,002	„
		100,000	

Hier ist jedoch nur die Rede von der durch Analyse der Gase ermittelten Salzsäure, und es wurde jedenfalls sonst etwas durch Undichtheiten zc. verloren.

Nach Schrader (a. a. D.) kann man aus 92 procentigem Salz statt 175,9 Thln. (?) Salzsäure von 21 bis 22° B. in der Praxis bis 145 Thle. gewinnen; nach Payen (Précis, 1877, I, 424) statt 154,7 nur 120 bis 125; nach Balard (franz. Zury-Rapport, 1867, 7, 45) bekäme man zu Chauny 95 Proc., nämlich 150 Thle. Säure von 21° B. auf 100 Salz mit 5 bis 6 Thln. Wasser.

Aus deutschen Fabriken erfuhr ich (1878) folgende Ausbringen: a) 133 Salzsäure von 20° B. auf 100 Sulfat, wobei aber nur 72 Kochsalz, im Uebrigen saures Sulfat als Rohmaterial dienten; b) 140 bis 150 Thle. Säure von 20° B. auf 100 Thle. Kochsalz.

In Aufzig rechnet man nach Mittheilung von Herrn Schaffner auf 148 Thle. Salzsäure von 21 bis 22° B. auf 100 Sulfat, was 170 Thle. Säure auf 100 (98 Proc.) Salz bedeuten würde. In einer der ersten deutschen Fabriken gab man mir 1884 ein Ausbringen von 180 Thln. Säure von 20° B. auf 100 Kochsalz an, was = 172 Thle. Säure von 21° B. sein würde.

Das Ausbringen bei mechanischen Sulfatöfen ist S. 188, 189 u. 193 besprochen worden.

Eine mit Plattenthürmen arbeitende deutsche Fabrik erhielt aus 100 Thln. Steinsalz ein Ausbringen von 183,2 Thln. Salzsäure von 20° B., also mehr als irgend eine der oben erwähnten Fabriken.

Pumpen von Salzsäure.

Früher galt es als eine unvermeidliche Forderung, die Anlage einer Sodafabrik so zu gestalten, daß jedes Pumpen von Salzsäure ausgeschlossen bleibe. Selbst die Hebung der schwachen Säure der Waschthürme behufs Speisung der Thürme für starke Säure wurde nur an ganz wenigen Orten ausgeführt, weil die Pumpen oder Druckfässer, deren man sich damals bediente, zu große Uebelstände zeigten und oft wieder abgeschafft wurden, selbst da, wo sie einige Zeit lang functionirt hatten.

Heute liegt die Sache ganz anders. Die Pumpen aus Steinzeug, die früher mehr als Spielzeug galten, werden jetzt in durchaus brauchbarer Weise angefertigt. Steinzeug kann heute auch haltbar genug gemacht werden, um zu Druckfässern zu dienen. Man kann aber jetzt Salzsäure-Hebewerke auch aus Ebonit (Hartgummi) statt aus der früher angewendeten, leicht schmelzbaren Guttapercha machen. Sogar „säurefeste Bronzen“ und andere denselben Zweck erfüllende Metalllegirungen stehen heute zu Gebote. Endlich bieten die Membranpumpen ein weiteres Mittel dar, um die Berührung der Säure mit Metall zu verhindern.

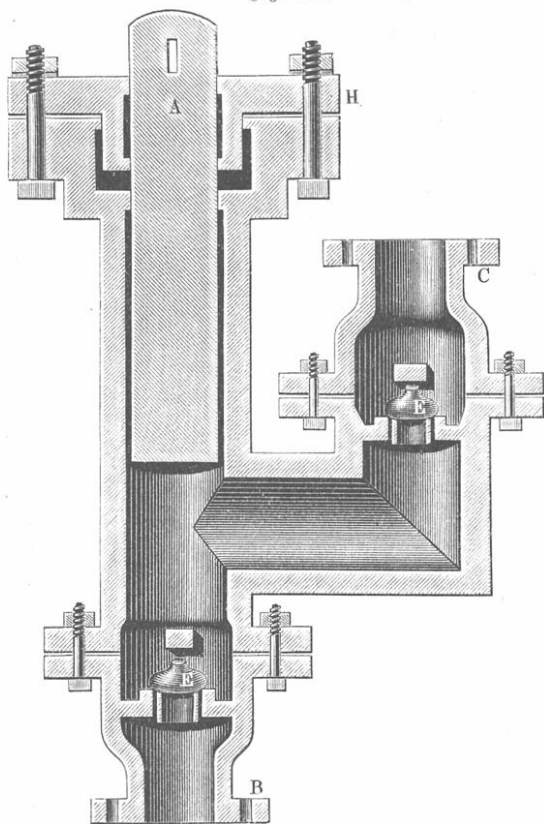
Man ist heute also eigentlich nur noch in Verlegenheit, welches der vielen brauchbaren Hebewerke für Salzsäure man auswählen soll, braucht aber nicht im Mindesten mehr davor zurückzuschrecken, schwache, ja sogar starke Salzsäure auf jede erwünschte Höhe zu heben. Für starke Säure wird man dies aus leicht ersichtlichen Gründen nicht ohne Noth thun, und lieber, wie früher, gleich die Condensationsanlage so einrichten, daß man für die Versendung oder die unmittelbare Verwendung der Salzsäure genügenden Fall behält; aber man ist nicht mehr, wie früher, auf diese Einrichtung beschränkt, sondern kann auch starke Säure leicht heben, was namentlich bei Aenderungen der Fabrik oft ungemein erwünscht ist. Schwache Säure wird heute nach Belieben und vermuthlich in der Mehrzahl der Fabriken gehoben.

Wir wollen nun die wichtigeren Hebesysteme für Salzsäure besprechen. Eigentliche Pumpen kann man aus säurefester Thonmasse (Steinzeug), oder aus Metall mit säurebeständigem Futter, oder ganz aus säurebeständigen Metalllegirungen anfertigen. Von Steinzeugpumpen zeigen Fig. 155 die Construction von Doulton u. Co. in Lambeth-London, und Fig. 156 (a. S. 348) diejenige von Ernst March Söhne in Charlottenburg. Die letztere hat den Vorzug, daß die

Ventilsitze, deren Ventile aus Kautschukfugeln (für Salpetersäure aus Steinzeug) bestehen, leicht zugänglich sind. Die Dichtungsringe bestehen aus Kautschuk oder Asbest, und die Anwendung von Schraubendichtungen, die für ein so sprödes Material wie Steinzeug ein großes Element der Schwäche bilden, ist auf ein Minimum reducirt.

Eine ganz ähnlich construirte Metallpumpe aus einer eigenthümlichen weißen Metalllegirung, nach dem Patente von Hargreaves und Robinson,

Fig. 155.



wird von W. S. Bailey u. Co. in Salford-Manchester gebaut und in vielen Fabriken mit bestem Erfolge angewendet. Fig. 157 (a. f. S.) zeigt diese Pumpe.

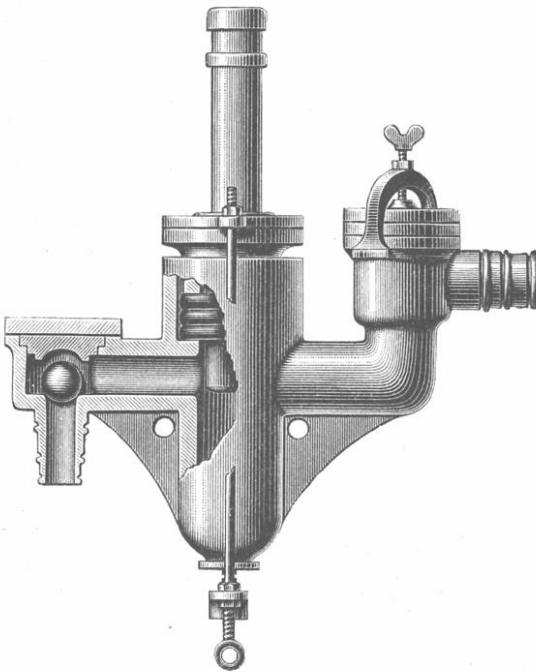
Metallpumpen mit säurefesten Auskleidungen und Armaturen in Hartgummi, im Princip immer noch den abgebildeten durchaus ähnlich, baut z. B. A. L. G. Dehne in Halle.

Eine besondere Art von Pumpen, bei denen die sich bewegenden Theile nicht mit der zu pumpenden Flüssigkeit in Verührung kommen, sondern die diese Bewegung durch eine leicht biegsame Zwischenwand mittheilen, sind die Membranpumpen. Dieses System ist in England von Hazlehurst patentirt worden

(Nr. 1957, 1874; Nr. 150 u. 2527, 1876). Es wird durch Fig. 158 (a. S. 349) erläutert. AA' ist ein gewöhnlicher Pumpenstiefel; BB' zwei Schalen von Gußeisen; C eine lose Kautschukmembran, welche zwischen den beiden Schalen eingeklemmt ist, so daß weder Flüssigkeit noch Luft von der einen Seite der Membran nach der anderen übergehen kann. DD Kugelventile von Kautschuk; das untere steht mit dem Saugrohr, das obere mit dem Druckrohr für Salzsäure in Verbindung. E ist ein Wasserbehälter, welcher durch F mit der Seite A' des Pumpenstiefels in Verbindung steht. Wenn nun die Pumpe in Bewegung gesetzt wird, so wird die Membran C abwechselnd nach einer oder der anderen Seite

hin gezogen, und wird dabei die Säure durch die Ventile *DD* ansaugen und weiter pressen. Bei jeder Bewegung des Kolbens nach links steigt das Wasser

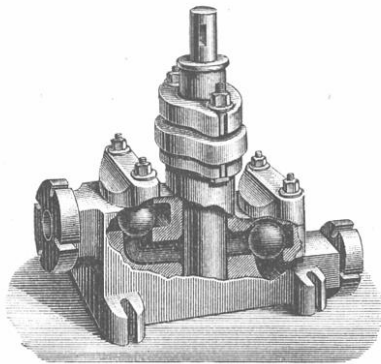
Fig. 156.



in der Röhre *G* auf und fließt oben in *E* ein; bei jeder Bewegung nach rechts wird dagegen *A'* sich von neuem durch das Rohr *F* füllen. Auf diese Weise wird das Wasser beständig ohne Anwendung von Ventilen gewechselt, ohne daß Luft durch die Stopfbüchse *K* eintreten kann. Das Vorrathsgesäß zur Speisung mit Salzsäure kann sich entweder unterhalb oder oberhalb der Pumpe befinden; im letzteren Falle wird auf dem Saugrohre noch ein Windkessel angebracht. Alle mit der Säure in Berührung kommenden, also die auf der rechten

Seite der Membran *C* liegenden Theile, sind mit Kautschuk überzogen. — Diese Pumpen functioniren in einer ganzen Anzahl von Fabriken mit bestem Erfolge

Fig. 157.

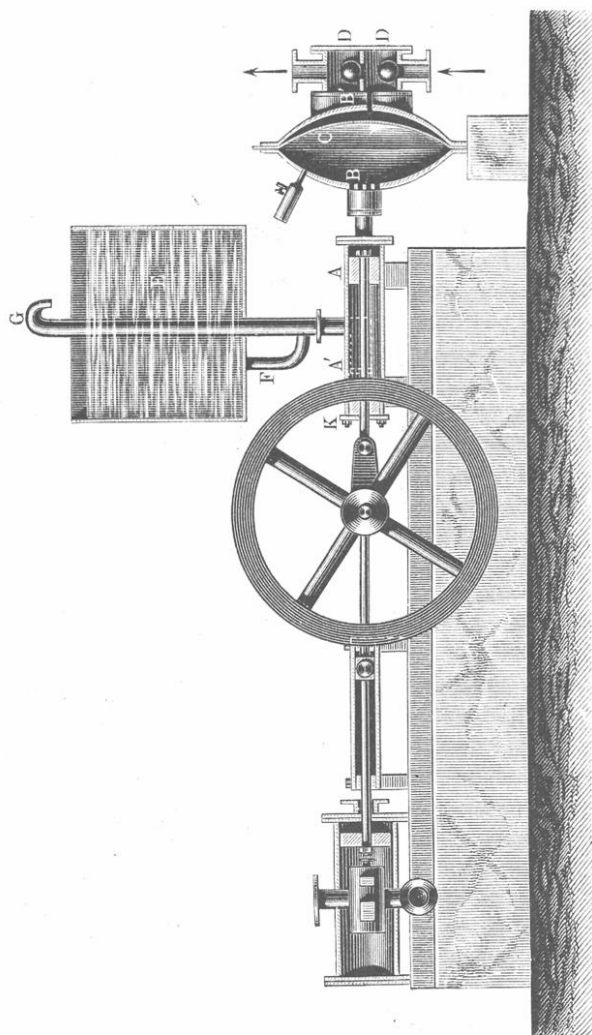


zur Hebung der schwachen Säure von den Waschthürmen. Uebrigens werden Membranpumpen jetzt auch von mehreren deutschen Maschinenfabriken, sowohl mit stehender als mit liegender Membran, in verschiedenen Formen gebaut und vielfach angewendet. Zur Auskleidung der mit Säure in Berührung kommenden Theile dient säurefeste Bronze, Hartblei (das für viele Zwecke nicht taugt) oder Hartgummi. Kolbenlose Membranpumpen mit directer Dampfwirkung baut E. Haußmann in Magdeburg.

Es sei hier erwähnt, daß von den überhaupt in Frage kommenden einfachen Metallen Antimon, namentlich im Zustande großer Reinheit, wohl das einzige ist, das auch kalter oder mäßig heißer Salzsäure und deren Dämpfen wider-

steht. Hargreaves und Robinson (Engl. Pat. 5809, 1882) haben dieses Metall für Kühlröhren, Verdampfpfannen und andere für Behandlung von Salzsäure bestimmte Apparate patentirt; später folgte Mond mit der auf das gleiche herauskommenden Anwendung desselben für Salmiak. Für Pumpen u. dgl. ist

Fig. 158.



es natürlich bei seiner Sprödigkeit nicht gut zu verwenden, vermuthlich aber zum Auskleiden von Druckfässern u. dgl.

Eine säurebeständige Bronze soll man nach Débié aus 15 Thln. Kupfer, 2,34 Thln. Zink, 1,82 Thln. Blei und 1,10 Thln. Antimon machen können (Polyt. Notizbl. 1888, S. 136).

Wordsworth und Wolstenholme (Engl. Pat. 1429, 1882) wenden einen Kautschucksack in einer Kammer an, die er beim Aufblasen fast ganz füllt. Der Sack und die Kammer sind durch besondere Röhren zugänglich. Die zu hebende Säure wird in die Kammer eingelassen und dann Wasser in den Sack gepresst, wodurch die Säure aus der Kammer in die entsprechende Rohrleitung gedrückt wird, oder es kommt auch umgekehrt die Säure in den Sack und das Druckwasser in die Kammer.

Fig. 159.

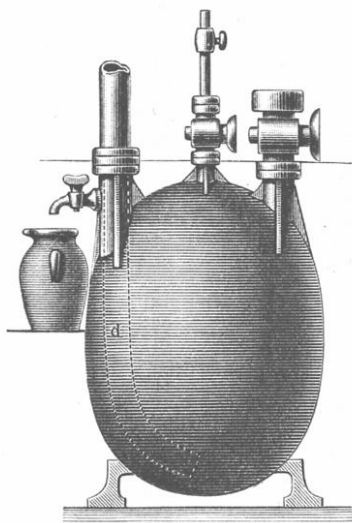
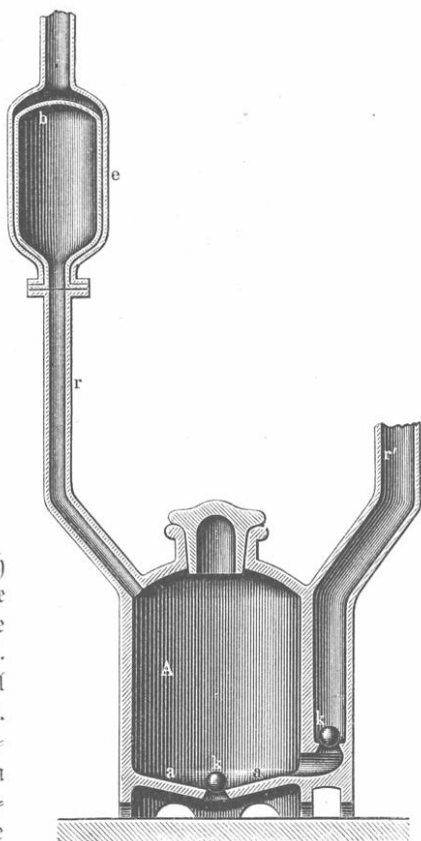


Fig. 160.



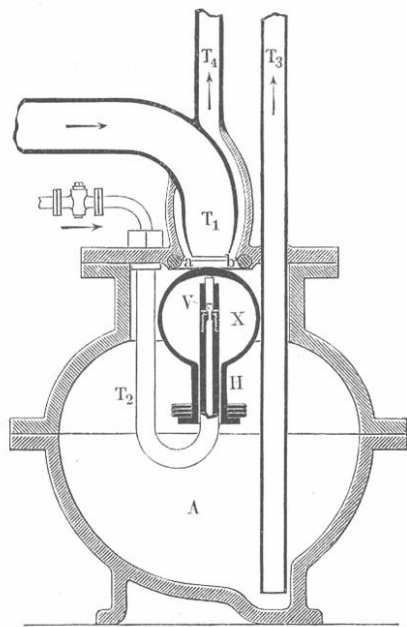
Eine eigenthümliche, sehr geistreich ausgedachte, auch für starke Salzsäure sehr gut geeignete Pumpe ist diejenige von Schlotter, die in der 1. Aufl. S. 231 beschrieben und durch eine Tafel mit größeren Abbildungen erläutert ist. Sie beruht darauf, daß mehrere zusammengekuppelte Glasröhren von 25 mm Durchmesser, die in einen Salzsäuretrug tauchen, ruckweise in die Höhe geschneilt werden und dabei die Säure durch Reibungswiderstand mitnehmen. Da jedoch diese Pumpen zerbrechlich sind und wenig leisten, so scheinen sie wieder außer Gebrauch gekommen zu sein, und sei hiermit auf jene Stelle verwiesen.

Das für das Heben von Schwefelsäure so allgemein verwendete Princip der Anwendung von comprimierter Luft in Druckfässern zum Heben von Flüssigkeiten ist auch für Salzsäure schon lange, anfangs aber in unvollkommener Form, angewendet worden. In der 1. Aufl. dieses Buches, Bd. II,

§. 224 bis 228, ist der von Clapham construirte Apparat, ein mit Gutta-percha ausgekleidetes Druckfaß, beschrieben und abgebildet, der aber nur in seiner eigenen Fabrik zur Anwendung kam, weil die dazu nöthige Abkühlung der Säure zu umständlich war und die Apparate dabei fortwährender Reparaturen ausgesetzt waren. Heute würde man diese Verlegenheit entweder durch ein mit Hartgummi ausgekleidetes eisernes Druckfaß, oder noch gründlicher durch ein solches von Steingut überwinden, wie es z. B. von Ernst March Söhne in Charlottenburg nach Fig. 159 geliefert wird.

Ungerstein (Deutsch. Pat. 27731) setzt einen thönernen in einen eisernen Kessel und füllt den Zwischenraum nöthigenfalls mit Asphaltpech aus.

Fig. 161.



Menge Säure durch i , k' und r' aufsteigt; beim Zurückgehen des Pumpenkolbens öffnet sich k , Säure tritt von außen ein und der Beutel b wird wieder ausgedehnt.

Statt der gewöhnlichen Art der Anwendung von Druckluft kann man auch sehr vortheilhaft das selbstwirkende und ohne Hähne arbeitende Pulsometer-Princip anwenden, worüber ich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 663, und im 1. Bande dieses Werkes, S. 493, ausführlich berichtet habe. Der dort S. 495, Fig. 230, gezeichnete Steinzeugapparat ist der einzige für Salpetersäure bestimmte dieser Classe, ist aber in dieser Form nicht in wirklicher Anwendung. Sehr gut soll der 1892 beschriebene Säurehebungsapparat von P. Kestner in Lille (Boulevard Vanban, Nr. 40) wirken, der in Fig. 161 gezeigt ist. Das Druckfaß *A* trägt drei Röhren, in deren einer (T_4) das Speiserohr T_1 concen-

Wimpf und Schmid (Deutsch. Pat. 45 729) verwenden ein thöner-
 nes, auf fünf Atmosphären Druck
 geprüftes Gefäß *A* (Fig. 160), das
 in dem Säurebehälter selbst steht.
 In dem tiefsten Theile des kegel-
 förmigen Bodens *aa* befindet sich
 ein durch die Ventilkugel *k* ge-
 schlossenes Loch. *r* ist das Luftröhr,
r' das durch die Ventilkugel *k* ab-
 geschlossene Steigeröhr. Zwischen
 der Luftpumpe und dem Gefäße *A*
 ist in *r* eine als Windkessel dienende
 Erweiterung *e* angebracht, die durch
 einen elastischen Ventel *b* ausgefüllt
 ist (vergl. die einigermaßen ähnliche
 Vorrichtung von Wordsworth
 und Wolstenholme, a. v. S.).
 Dieser schließt die Luftpumpe gegen
 die Säuredämpfe in *A* vollständig
 ab; beim Arbeiten der Luftpumpe
 drückt diese nur den elastischen Ventel
 zusammen, worauf eine entsprechende

trisch angebracht ist. T_2 ist das Rohr für Druckluft, außen mit einem zur einmaligen Regulirung dienenden Hahne versehen, T_3 das Steigrohr für die Säure, T_4 das Rohr zum Entweichen der comprimierten Luft. Das Speiserohr T_1 steht mit einem über dem Druckfasse befindlichen Säurebehälter in Verbindung. Das Lufterohr T_2 tritt seitlich ein, biegt sich nach oben um und endigt im Mittelpunkt des Gefäßes gerade unter der Oeffnung von T_1 und T_4 . Die einander gegenüber befindlichen Oeffnungen von T_2 und T_4 werden abwechselnd durch ein Doppelventil geschlossen, das durch den Schwimmer X gebildet wird, dessen kugelförmiger Obertheil beim Steigen des Schwimmers die Oeffnung von T_4 schließt, die mit einem Kautschukringe ab versehen ist, während der im Innern befindliche Stift im Ruhezustande die Oeffnung von T_2 durch Druck auf die Glasfugel V abschließt. (Man kann statt dieses auch eine andere Art Doppelventil anwenden.) Der Hals H des Schwimmers giebt ihm Führung auf dem aufwärts gerichteten Schenkel von T_2 , läßt aber dabei genügenden Spielraum, so daß Luft dazwischen aufsteigen kann.

Wenn nun im Ruhezustande der Schwimmer die Oeffnung von T_2 abschließt, so ist T_4 offen und die Säure kann aus ihrem Behälter durch T_1 nach A einfließen, während die in A befindliche Luft durch T_4 entweicht. Wenn aber A gefüllt ist, so steigt der Schwimmer X und macht T_2 frei, worauf sofort comprimirt Luft einströmt, den Schwimmer oben zum Anstoßen bringt und T_4 abschließt. Beim weiteren Einströmen muß die Druckluft die Säure durch T_3 hinaufpressen, während der Schwimmer durch denselben Druck immer gegen seinen oberen Sitz angedrückt wird.

Sowie alle Säure herausgedrückt ist, tritt auch die comprimirt Luft in T_3 ein; da aber nun der Druck in A aufhört, so fällt der Schwimmer durch sein Gegengewicht und den Druck der darauf lastenden Flüssigkeit zurück, schließt die Oeffnung des Druckluftrohres T_2 ab, öffnet T_4 und es beginnt ein neues Spiel des Apparates. Man bemerke, daß nur ein von oben zugängliches Ventil vorhanden ist, welches nur mit seiner oberen Fläche der Säure ausgesetzt ist, die nie in das Innere des Schwimmers dringen kann, sowie, daß nur so viel Druckluft verbraucht wird, als für die Hebung der Flüssigkeit gerade nöthig ist.

Eine neuere Form des Kestner'schen Pulsometers, speciell für Salzsäure bestimmt, aus Gußeisen mit Ebonitfutter, zeigt Fig. 162. 163 u. 164 geben Formen, die für Schwefelsäurehebung bestimmt und deshalb ganz aus Gußeisen construirt sind. Für Salpetersäure construirt Kestner ganz neuerdings solche Apparate aus Thon, die von Ludw. Rohrmann in Krauschwitz bei Muskau D. L. geliefert werden.

Bei der in Fig. 162 gezeichneten Form besteht der Pulsometercylinder aus Guß- und Schmiedeeisen, mit inwendigem Hartgummifutter, mit einem Inhalte von 30 Liter. Die accessorischen Theile sind sämmtlich aus Hartgummi mit Ausnahme des Führungsdrahtes z für das Ventil für comprimirt Luft e , durch welche man dieses von außen bewegen kann (vergl. weiter unten), sowie auch des Ventilsitzes h , welche beiden aus Platin bestehen. Fig. 162a zeigt den Grundriß der oberen Tubulatur, Fig. 162b die Einzelheiten des Luftventiles und seiner Umgebung. Der Apparat kann bei obiger Capacität 1000 bis 3000 Liter pro

Stunde heben. (Die Buchstaben der Zeichnung haben dieselbe Bedeutung wie bei den folgenden Figuren.)

Fig. 162.

Fig. 162a.

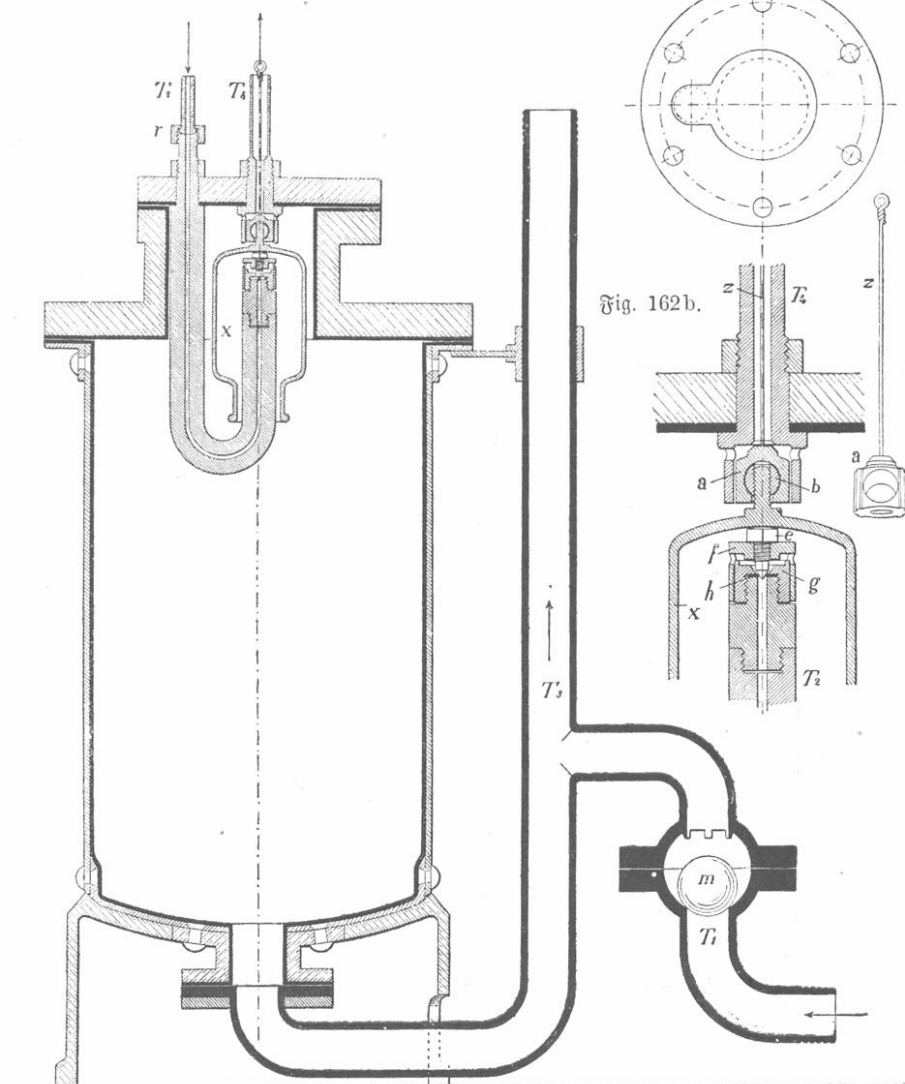
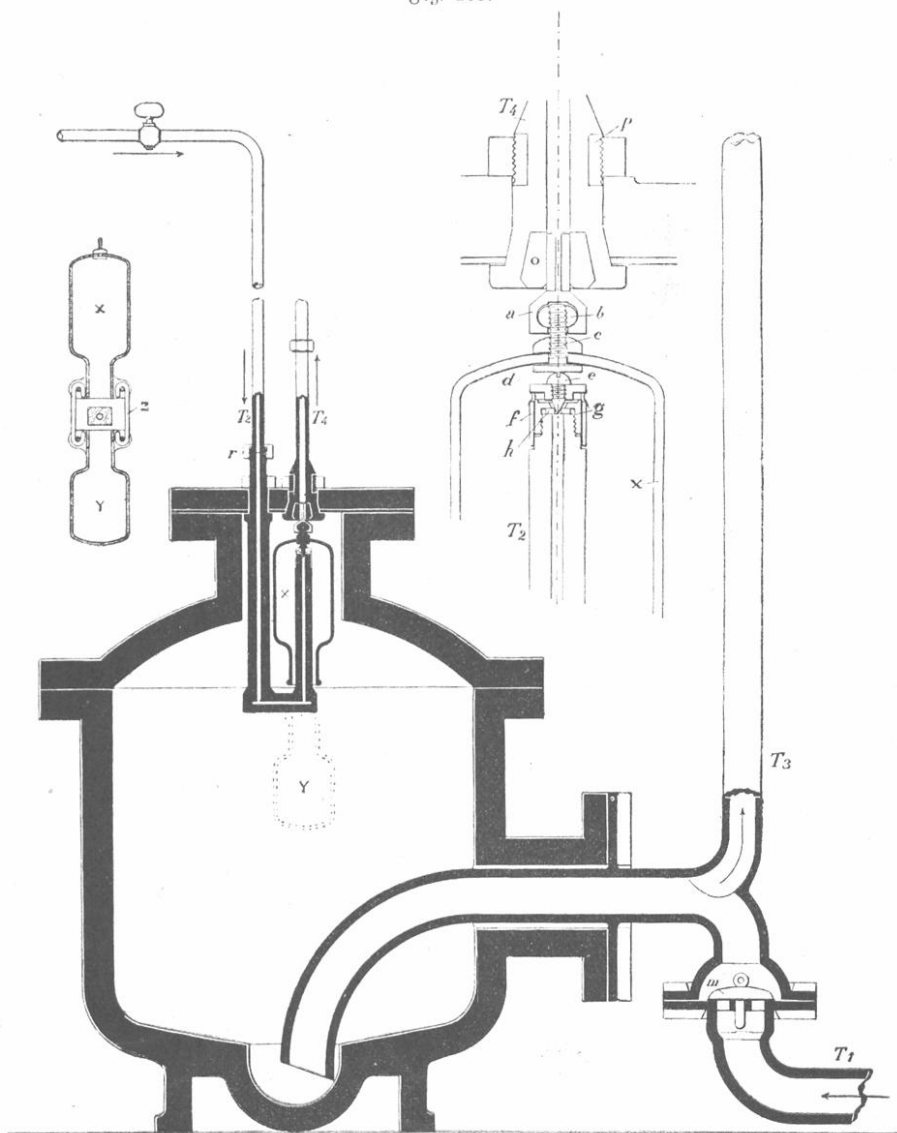


Fig. 163 und Nebenfiguren zeigen einen aus Gußeisen bestehenden Puljometer von 50 Liter Inhalt für Schwefelsäure. Die Buchstaben T_1 bis T_4 bedeuten dasselbe wie in Fig. 162. x ist eine als Schwimmer dienende Steinzeugflasche

Lunge, Soda-Industrie. 2. Aufl. II.

von 400 cem Inhalt, die an dem Luftauslaßventil *a* durch eine Schraube *d* und eine Mutterhülse *b* aufgehängt ist. Das Ventil wird durch einen Flügelfortsatz

Fig. 163.



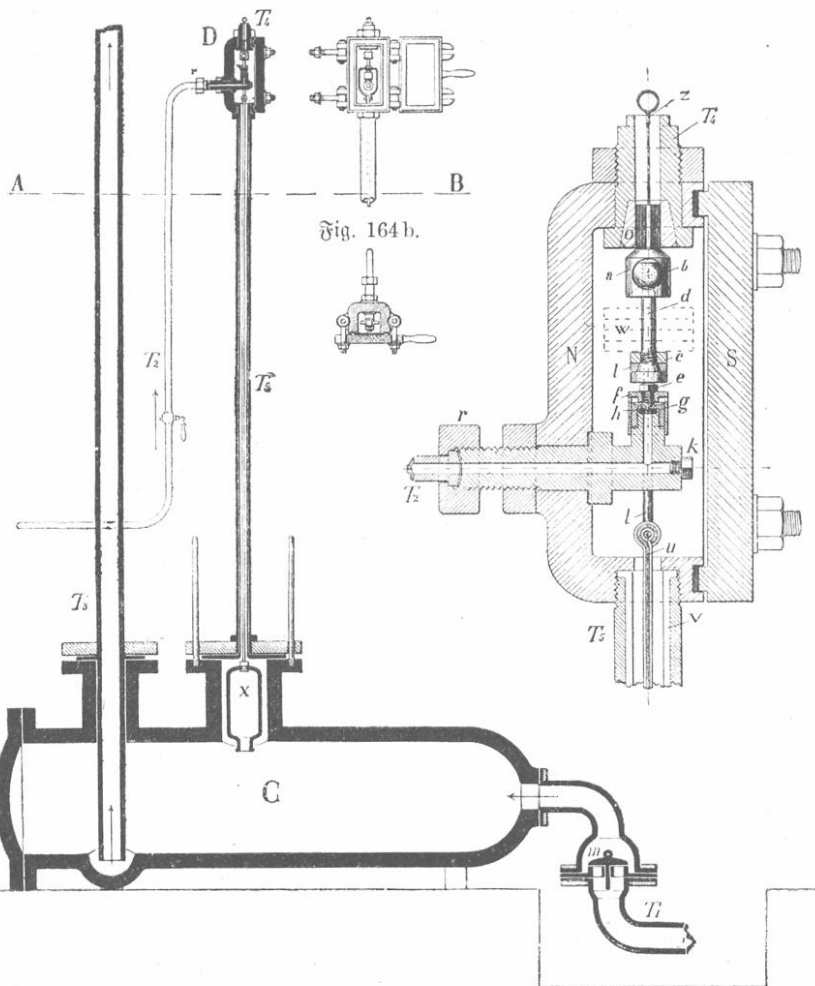
in dem Steingengsiße *o* geführt, der innerhalb des Luftaustrittsrohres *T₄* liegt. Das Luftventil besteht aus einer conischen Schraube mit Platinspitze, geführt auf dem Lufteintrittsrohre *T₂* durch eine Klappe *f*. Der Sitz wird durch ein Platin-

scheibchen h gebildet, das durch die Klappe g festgehalten wird. Alle diese Stücke sind aus Hartblei (mit 5 Proc. Antimon). Das Ventil für comprimirte Luft ist geschlossen, so lange der Schwimmer x darauf ruht; gleichzeitig ist dadurch das Austrittsventil für Luft geöffnet, wie es während des Einlaufs der Säure

Fig. 164.

Fig. 164a.

Fig. 164c.



der Fall sein muß. Sobald die Füllung beendigt ist, hebt sich der Schwimmer, schließt das Luftaustrittsventil und öffnet das Ventil für comprimirte Luft, worauf die Säure durch T_2 in die Höhe gepreßt wird. Der Spielraum des Schwimmers zwischen den beiden Sitzen beträgt 2 mm. Wenn man Säure auf eine große Höhe pressen will, so wendet man die Steinzeugflasche y an, die durch zwei Haken

z an den Schwimmer x aufgehängt wird; y enthält Säure, deren Gewicht dasjenige des Schwimmers vermehrt, und dadurch das Auslaßventil beim Leergange leichter von seinem Sitze abhebt. Obwohl in diesem Augenblicke die Luft durch das Säuredruckrohr entweicht, so besteht doch durch die Reibung und Emulsionsirung im Rohre T_3 ein gewisser Druck, der sich dem Niederfallen des Ventils widersetzt, wenn man dessen Gewicht nicht vermehrt.

Fig. 164 zeigt eine andere, liegende Form, übrigens ebenfalls mit einem Inhalte von 50 Liter. Die Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie früher; doch kommt noch Folgendes hinzu. Das Rohr T_5 verbindet den Ventilkasten D mit dem Haupttheil des Apparates. In diesem gußeisernen Kasten geht das Spiel der Ventile vor sich und wird durch eine Stange nach C fortgepflanzt. D befindet sich oberhalb der (durch AB angedeuteten) Maximalhöhe der Säure in dem Speisebehälter; daher ist sie, wie auch die Ventile selbst, der Berührung mit Säure nie ausgesetzt, auch nicht beim Stillstande des Apparates. D ist durch eine in Angeln gehende Thür geschlossen, die man selbst während des Ganges durch Lösung zweier Muttern öffnen kann. Man kann übrigens, auch ohne D zu öffnen, den Gang des Apparates durch den Metalldraht reguliren, welcher das Luftauslaßventil trägt. Dieser Draht endigt außerhalb des Apparates in einer Schlinge z , und gestattet dadurch, das Spiel der Klappen zu beobachten und es mit der Hand vorzunehmen. Fig. 164a zeigt den Kasten D mit geöffneter Thür, Fig. 164b einen Horizontalschnitt, Fig. 164c im Verticalschnitt in größerem Maßstabe, wobei bedeutet: N den Kasten, S die Verschlussthür, T_2 das Luftdruckrohr mit einem Abflußventil e , u die zur Verbindung mit dem Schwimmer dienende Stange, l einen Bügel, einerseits durch einen Kugelzapfen mit u verbunden und andererseits an dem Bolzen d durch die Mutterhülse c befestigt. d einen Bolzen, dessen Kopf auf dem Lufteintrittsventil ruht, und der mit dem Austrittsventil a durch die innere Mutterhülse b verbunden ist, welche als Gelenk wirkt. Das Austrittsventil a schließt sich beim Druck auf den Sitz o , und setzt sich durch den Platindraht z nach außen fort. w sind Gewichte zur Belastung des Ventils.

Es sei hier auch der eigenthümlichen, in Aufzig angewendeten Art der Verbindung von Leitungsröhren für flüssige Salzsäure gedacht, welche sich ungemein praktisch erwiesen hat. Statt aller Verkittung geschieht die Dichtung durch einen Kautschukring, der das glatte Ende des einen Thonrohres umfaßt, und mit dem dieses in den Muff des nächsten Rohres mit Reibung eingesetzt ist. Diese Verbindung hält nicht allein vollkommen dicht, sondern giebt auch dem Röhrenstrange eine ziemliche Beweglichkeit. Man kann dann die Röhren selbst wie gewöhnlich aus Thon, oder auch geradezu aus Glas machen.

Ueber die Verunreinigungen der rohen Salzsäure vergleiche man S. 82 ff. Von fixen Substanzen kann die Salzsäure im Kleinen am leichtesten durch Destillation gereinigt werden, mit der gewöhnlichen Vorsichtsmaßregel, den ersten und letzten Theil des Destillates als nicht ganz rein zu entfernen. Namentlich das Eisenchlorid geht gegen Ende der Destillation mit über, und kann auch nicht durch Zusatz von Zink oder Zinnchlorür (zur Verwandlung in Eisenchlorür), wohl aber durch Zusatz von Phosphorsäure zurückgehalten werden.

Sehr häufig wird verlangt, daß die Salzsäure fast völlig frei von Schwefelsäure sei, z. B. für die Reinigung der gebrauchten Knochenkohle in den Zuckerfabriken. Auch für die Chlorfabrikation nach dem Weldon-Verfahren und noch mehr nach dem Deacon-Verfahren ist, wie wir im dritten Bande sehen werden, eine möglichst schwefelsäurefreie Salzsäure nöthig.

Man kann nun schon bei der Fabrikation im Großen und Ganzen die schwefelsäurearme „Pfannensäure“ von der schwefelsäurereichen „Ofensäure“ getrennt halten, und hat z. B. für den Deacon-Proceß lange nur die erstere gebraucht und die letztere dann durch den Weldon-Proceß nutzbar gemacht. Es handelt sich aber erstens darum, wie man die Säure nöthigenfalls noch weiter von Schwefelsäure befreien kann, als es die Pfannensäure an sich ist, und wie man zweitens auch die Ofensäure in dieser Beziehung reinigen kann.

Eine so gut wie vollständige Befreiung der Salzsäure von Schwefelsäure erreicht man durch vorsichtigen Zusatz von Chlorbariumlösung, und dieses Mittel wird in der That seit vielen Jahren z. B. für die von den Zuckerfabriken gekaufte Säure angewendet. Dieses allbekannte und überall angewendete Mittel ist von Wigg neuerdings patentirt worden (Engl. Pat. 1220, 1882)!

Die Reinigung der Ofensäure von Schwefelsäure wird wohl kaum je in dem Grade verlangt, daß sie als ganz reine Säure verkauft werden kann, sondern nur so weit, daß sie der gewöhnlichen Pfannensäure an Reinheit gleich oder doch möglichst nahe kommt. Dies kann zum Theil schon bei der Condensation geschehen. Es ist bereits S. 325 u. 330 gezeigt worden, daß durch Anwendung eines „Vor-thürmchens“ die Schwefelsäure größtentheils zurückgehalten werden kann, indem dort nur so wenig Wasser verwendet wird, daß aus dem Gasgemenge eine heiße Schwefelsäure entsteht, die sehr wenig Salzsäure zurückhält. Jedoch eine irgend vollständige Zurückhaltung der Schwefelsäure ist auf diesem Wege nicht zu erreichen, da in den Gasen wesentlich Schwefelsäureanhydrid enthalten ist, das beim Ueberleiten über Wasser keineswegs ganz leicht absorbiert wird, so daß man öfters in den letzten Thonflaschen einer Serie mehr Schwefelsäure als in den ersten findet.

In einer recht gut geleiteten Fabrik wird die Pfannensäure $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ Proc., die Ofensäure $\frac{3}{4}$ bis 1 Proc. SO_3 aufweisen.

Die Schwefelsäure in der Ofensäure ist für die Entwicklung von Chlor aus natürlichem Braunkstein kaum störend und ersetzt dort einfach ihr Aequivalent von Salzsäure durch Bildung von Mangansulfat. Beim Weldon-Verfahren stört sie jedoch schon einigermaßen, indem dort durch das massenhaft vorhandene Chlorcalcium ein Niederschlag von Calciumsulfat (Gyps) entsteht, der in den Neutralisationsbrunnen die Menge des Schlammes bedeutend vermehrt und früher, ehe man es verstand, diesen Schlamm durch systematisches Auswaschen oder durch Filterpressen seiner löslichen Bestandtheile zu berauben, viel Verlust an Mangan bei der Regenerirung desselben verursachte. Um dies zu verhüten, schlugen Weldon und Strype vor (Engl. Pat. Nr. 222, 1881), die Ofensäure schon vor dem Gebrauche mit der bei dem Weldon-Verfahren abfallenden Chlorcalciumlösung zu behandeln und die klare Säure von dem Gypsniederschlage zu trennen. Wir kommen darauf im dritten Bande zurück.

Weitaus schlimmer als bei dem Weldon'schen Verfahren wirkt ein Schwefelsäuregehalt der Salzsäure bei dem Deacon-Verfahren, wie wir im dritten Bande genauer sehen werden. Man hat deshalb viele Jahre lang nur die Pfannensäure für dieses Verfahren verwenden können und die Dfensäure anderweitig aufarbeiten müssen. Dieser große Uebelstand hat selbstverständlich verschiedene Vorschläge zur Reinigung der Dfensäure hervorgerufen, wobei man zuweilen darauf ausging, gleich das für das Deacon-Verfahren passende Gemenge von Luft mit Chlorkwasserstoffgas darzustellen.

E. Solvay schlug schon 1880 (Engl. Pat. Nr. 837, 1880) die Anwendung von Chlorkalium zur Darstellung von gasförmigem reinen HCl aus unreiner Salzsäure vor. Ein zweites Patent von Solvay u. Co. (als Mittheilung an W. L. Wise, Engl. Pat. Nr. 12 421, 1884) schreibt vor, die unreine Salzsäure in concentrirte kochende Chlorkaliumlösung, deren Siedepunkt 150 bis 160° ist, in der Art einfließen zu lassen, daß die Temperatur nie unter 100° fällt; hierbei entweicht reines Chlorkwasserstoffgas. Man bewirkt hierbei ein Umrühren der Flüssigkeit auf mechanischem Wege, oder auch durch einen Luftstrom, den man so einrichten kann, daß man ein für den Deacon-Proceß taugliches Gasgemenge erhält. Man kann dieses Verfahren zu einem continuirlichen machen, wenn man durch einen in mehrere Abtheilungen getheilten Apparat einen fortwährenden Strom von heißer concentrirter Chlorkaliumlösung zugleich mit so viel unreiner Salzsäure, als der erstere zu zersetzen im Stande ist, durchfließen läßt. Hierbei wird fortwährend gasförmiges HCl abgegeben, während die (nunmehr verdünnte) CaCl_2 -Lösung so gut wie frei von HCl abfließt. Man neutralisirt darin die etwa übrig bleibende Säure mit Kalk, concentrirt die Lösung durch Eindampfen und benutzt sie von Neuem. Vergl. auch das deutsche Patent Nr. 14 432.

Ein französisches Patent von Margueritte (Nr. 217 005) beschreibt ebenfalls die Reinigung der Salzsäure durch Chlorkalium, ohne wesentlich Neues zu geben.

Nach Vorster (Deutsch. Pat. Nr. 50 510) soll man die Sulfatofengase vor dem Eintritt in die Condensation durch einen Thurm führen, in dem sie mit einem feinen, langsam niedergehenden Regen von Chlorbariumlösung zusammengebracht werden. Die Temperatur in diesem Thurme wird so hoch gehalten, daß keine Verflüssigung von Salzsäure eintreten kann.

Lunge und Rief (Deutsch. Pat. Nr. 52 262; Fischer's Jahressb. 1890, S. 504) haben auf Grund von Laboratoriumsversuchen den Vorschlag gemacht, aus der unreinen Dfensäure die reine Salzsäure durch einen heißen Luftstrom auszutreiben, und zwar mit gerade so viel Luft, daß dabei ein für den Deacon-Proceß oder ähnliche Chlorbereitungsverfahren taugliches Gemisch von Gasen entsteht. Hierzu muß man auch die Salzsäure selbst erwärmen, und muß durch rationelle Anwendung des Gegenstromprinzips (wozu eine Combination von Trögen mit einem „Heißluftthurm“ vorgeschlagen war) die Wärme möglichst ausnützen. Statt heißer Luft kann man sehr vortheilhaft heiße Muffelofengase selbst benutzen, die sich dabei so weit abkühlen, daß sie ihre Schwefelsäure zugleich mit derjenigen der früher condensirten Dfensäure abgeben. — Dieser Vorschlag wurde von sehr competenten Praktikern für durchaus ausführbar und vortheilhaft

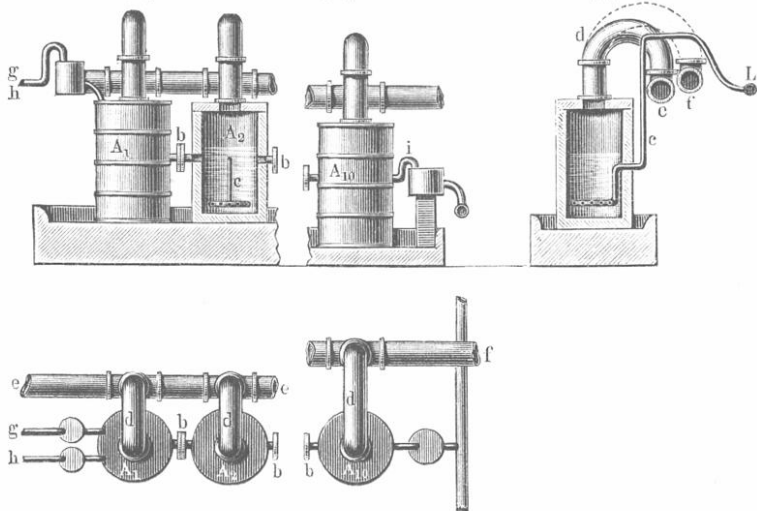
erklärt, kam aber nicht zur Durchführung, weil inzwischen das jetzt zu beschreibende Hasenclever'sche Verfahren die vorliegende Aufgabe gelöst hatte und die wenigen hier in Betracht kommenden Fabriken sich nicht darauf einlassen wollten, die unvermeidlichen Kosten für die Durcharbeitung eines neuen Verfahrens auf sich zu nehmen.

Während keines der erwähnten Verfahren in die Praxis eingedrungen ist, ist dies mit einem schon 1883 von Hasenclever (Engl. Pat. Nr. 3393) vorgeschlagenen und im Namen der chemischen Fabrik Rhénania 1888 wieder patentirten Verfahren (Deutsch. Pat. Nr. 48280) in ganz hervorragendem Grade der Fall. Es beruht auf Austreibung des Chlorwasserstoffs aus unreiner Salzsäure in der Hitze durch Schwefelsäure. Man verwendet dazu eine Reihe von thönernen Cylindern, A_1 , A_2 bis A_{10} , Fig. 165 bis 167, die durch Röhre b mit

Fig. 165.

Fig. 166.

Fig. 167.



einander verbunden sind. Zum Mischen dienen mechanische Rührer oder weit vortheilhafter Luft, die aus der Leitung L bei e zugeführt wird, und mit dem Chlorwasserstoff gleich das für den Deacon-Proceß passende Gasgemenge bildet, das durch die Röhren d entweder nach e oder nach f abgeführt wird. Nach e gelangen die für den Deacon-Proceß direct tauglichen Gase, nach f verdünntere Gase, aus denen man nur die Salzsäure wiedergewinnen kann. Bei g und h fließen die rohe Salzsäure und Schwefelsäure etwa im Verhältniß von 100 der ersteren zu 550 kg Schwefelsäure von 60°B. (71°D.) ein, während bei i eine verdünnte Schwefelsäure von 55°B. ($61\frac{1}{2}^\circ \text{D.}$) antritt, die durch Eindampfen (in der Praxis mit Oberfeuer, s. Bd. I, S. 593) wieder auf 60° gebracht und wieder verwendet wird.

In der Praxis werden für das Hasenclever'sche Verfahren acht bis zehn Thoncylinder von etwa 0,75 m Weite und 1,2 m Höhe hinter einander verwendet. Sie sind gegen Wärmeverlust durch Holzverkleidung geschützt und unten mit einem

bleiern oder gußeisernen Mantel für den Fall des Springens umgeben. Die Schwefelsäure läuft mit einem specifischen Gewichte von 1,71 (kalt gemessen) und einer Temperatur von etwa 120°, so wie sie von den Oberfeuerpfannen geliefert wird, ein, und zwar in einer Menge von 7 Thln. auf 1 Thl. Salzsäure von 1,15 specif. Gew. aus den Muffelöfen. Die Luft wird durch ein durchbohrtes Rohr nahe am Boden eingeblasen. Das Säuregemenge durchfließt die ganze Cylinder-Batterie, aber das Gemenge von Luft und Salzsäuregas wird nur aus der Hälfte der Cylinder für den Deacon-Proceß entnommen und die anderen Cylinder dienen nur dazu, um den letzten Rest der Salzsäure aus der Schwefelsäure auszutreiben, da diese sonst bei der Wieder-Concentration die Bleipfanne zu sehr angreifen würde. Dieser Antheil der Salzsäure wird also wieder durch Wasser zu schwacher Säure condensirt, wird dann abgekühlt, auf den Kofsthurm für die Muffelöfen gepumpt und hier durch frisches Gas auf 1,15 specif. Gew. verstärkt. Das Verfahren geht sehr gut, und man kann sogar daran denken, es auch auf die Pfannensäure anzuwenden, da man dabei ein immer gleich bleibendes Gemenge von Luft mit Chlorwasserstoffgas im richtigen Verhältnisse für den Deacon-Proceß bekommt, und bei diesem in Folge davon die Zersetzung: $2\text{HCl} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ viel weiter als sonst (bis auf 84 Proc. des HCl gegenüber 45 Proc.) treiben kann. Die Kosten des Verfahrens sind allerdings nicht ganz unbedeutend und belaufen sich auf ca. 15 Mark bei 1000 kg Chloralk. Auch ist die Abkühlung der verdünnten heißen Salzsäure lästig. Die Menge der Luft muß natürlich genau regulirt werden; dies geschieht durch Abaugen von Gasproben aus dem Austrittsrohre mittelst einer Kautschukbirne und Durchpressen durch eine gewisse Menge von mit Methylorange gefärbter Natronlauge, bis Röthung eintritt. Dazu muß also eine bestimmte Anzahl von Birnenfüllungen verwendet werden.

Deacon und Hurter (Engl. Pat. Nr. 2104 und 2311, 1888) führen zu gleichem Zwecke die unreinen Salzsäuredämpfe durch einen Thurm, in dem concentrirte Schwefelsäure herabrinnt. (Das englische Patent Nr. 17 272, 1889, von de Wilde und Reyhler stimmt in diesem Punkte genau mit Deacon und Hurter's Vorschlag überein.) Nach einem weiteren englischen Patente von Deacon und Hurter (Nr. 15 063, 1888) soll man trockenes HCl durch Einwirkung eines Luftstromes auf ein Gemisch von Kochsalz und Schwefelsäure erhalten.

Die Gesellschaft A. R. Péchiney u. Co. hat folgendes Verfahren patentirt (Franz. Pat. 217 734). Der Apparat zur Entwicklung von reiner aus roher Salzsäure mittelst Luft und Schwefelsäure ist durch eine senkrechte Scheidewand in zwei ungleiche Behälter getheilt, die unten und oben mit einander in Verbindung stehen. Der kleinere ist mit mehreren Becken versehen, der größere mit einem Kofsthurme, nach Art eines Gloverthurmes, verbunden, in dem die aus dem Apparate abfließende verdünnte Schwefelsäure durch heiße Gase wieder concentrirt wird. Die in diesem Thurme unten ankommende heiße concentrirte Schwefelsäure mischt sich mit der wässerigen unreinen Salzsäure in dem obersten Becken des kleinen Behälters, fließt durch alle Becken herab, und tritt dann in den großen Behälter, wo sie von einem Luftstrom durchzogen wird, der das Chlorwasserstoffgas austreibt und mit ihm gemischt der Chlorfabrikation zugeführt wird.

Solvay u. Co. (Deutsch. Pat. 54 730; Engl. Pat. 15 531, 1889) verwenden zur Destillation von Chlorwasserstoff einen länglichen, als Verdampfer dienenden Trog mit einer der Länge nach laufenden, hinten nicht ganz durchgehenden Scheidewand und einer unter dem Boden verlaufenden Feuerung am vorderen Ende. Jede der beiden Abtheilungen ist durch ein Rohr mit einem daneben aufgestellten kleineren geschlossenen Troge, dem eigentlichen Entwicklungsgesäß, verbunden; das eine dieser Rohre ist zum Ausfluß, das andere zum Einfluß da; der kleinere Trog wird nicht geheizt. Man füllt den ganzen Apparat mit Schwefelsäure von 60° B. (71° D.) oder concentrirter Chlorcalciumlösung, wärmt gehörig vor und läßt durch ein Trichterrohr, das in den kleinen Entwicklungstrog mündet, Salzsäure in ununterbrochenem Strahle einlaufen. Sofort entwickelt sich reiner Chlorwasserstoff, der durch ein Rohr aus dem Entwicklungstroge entweicht, während sich die in dem Troge befindliche Flüssigkeit verdünnt. In einer der Abtheilungen des langen Verdampfers erhält ein Schaufelrad die Flüssigkeit in Bewegung nach einer Richtung hin, und somit fließt die in dem Entwickler sich verdünnende Flüssigkeit langsam durch das eine der Verbindungsrohre in den Verdampfer, geht in diesem entlang, um die Scheidewand herum und schließlich durch das zweite Einfluß-Verbindungsrohr zurück in den Verdampfer, wo sie nicht gleich zu dem ersten Ausflußrohre hinfließen kann, da sie durch Zickzackwände gezwungen ist, einen längeren Weg zwischen beiden Röhren zu machen. Das Trichterrohr für den Eintritt der Salzsäure befindet sich in der Nähe des zweiten (Einfluß-)Rohres. Am besten dient für das Verfahren Schwefelsäure, da auch die Salzsäure immer solche enthält; doch muß man dann den Verdampfer aus Blei machen, während er bei Chlorcalcium aus Schmiedeeisen oder Gußeisen bestehen könnte (sicher nicht, denn es ist undenkbar, daß die Länge den Entwickler stets absolut säurefrei verlassen wird!). Der Entwickler soll aus Blei mit Steinfutter, oder aber ganz aus Sandstein oder Steinzeug bestehen.

Es sei übrigens darauf hingewiesen, daß das Princip, aus roher Salzsäure durch Austreiben mit Schwefelsäure reine Säure zu machen, schon sehr alt ist. So stellte z. B. P. W. Hofmann (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, 272) reine Salzsäure fabrikmäßig dar, indem er in rohe Salzsäure eine Schwefelsäure von 1,848 Volumgewicht einfließen ließ. Es entweicht dabei sofort salzsaures Gas, welches in einer Waschflasche gewaschen und in destillirtem Wasser absorbirt wird. Dies geht fort, bis die Schwefelsäure das Volumgewicht 1,566 erreicht hat. Natürlich wirkt sie, indem sie der Salzsäure Wasser entzieht und sie so als Gas entbindet; sie hält nur 0,32 Proc. Salzsäure zurück und kann entweder zur Sulfatfabrikation benutzt oder von Neuem concentrirt werden; es kommen also nur ihre Concentrationskosten in Betracht. 100 concentrirte Schwefelsäure liefern 40 reine Salzsäure von 1,181 spec. Gew. Es ließ sich freilich von vornherein erwarten, daß durch das Hofmann'sche Verfahren das Arsen nicht aus der Salzsäure entfernt werden würde; eher kommt noch mehr Arsen aus der Schwefelsäure zu. In der That fand Fresenius (Zeitschr. f. anal. Chem. 1870, S. 64) das auftretende Gas in allen Stadien der Entwicklung arsenhaltig. Man muß also jedenfalls erst das Arsen vorher entfernen (s. u.).

Ganz reine Salzsäure für pharmaceutische Zwecke will Gindice (Fischer's Jahreshb. 1882, S. 373) in der Art darstellen, daß er die zur Zersetzung des Kochsalzes zu verwendende Schwefelsäure mit ein wenig chromsaurem oder übermangansaurem Kali von SO_2 befreit, und den Chlornasserstoff durch Quecksilber durchleitet, um Chlor, Brom, Jod und Chloreisen abzuscheiden (dürfte schwerlich diesen Zweck erreichen).

Nach Domonte sollte man schweflige Säure und Chlor aus der Salzsäure durch Durchleiten eines Stromes von Kohlensäure beseitigen können, ohne daß sich ihr Gehalt an Chlornasserstoff vermindere; letzteres ist freilich von Roscoe und Dittmar, und ersteres von Volley und Ott widerlegt worden, welche nicht die mindeste Wirkung der Kohlensäure auf den Gehalt der Salzsäure an SO_2 finden konnten (Wagner's Jahreshb. f. 1860, S. 190).

Um aus roher Salzsäure reine, namentlich arsenfreie Säure, darzustellen, ist eine große Menge von Vorschlägen gemacht worden. Nach Houzeau (Compt. rend. 59, 1025; Wagner's Jahreshb. f. 1865, S. 251) soll man eine schwache Säure schon dadurch arsenfrei erhalten können, daß man die unreine Säure in einem offenen Gefäße bis auf zwei Drittel ihres Volums abdampft, wobei alles Arsen als AsCl_3 entweicht. Um stärkere Säure zu erhalten, füllt man in einen sechs Liter haltenden Kolben drei Liter rohe Salzsäure, setzt 0,3 g gepulvertes Kaliumchlorat zu, und schließt den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Kork, welcher ein Sicherheitsrohr und ein weites Rohr von 0,5 m Länge trägt. Letzteres ist unten ausgezogen und mit etwa 100 g Kupferdreispänen gefüllt, über welchen noch 7 cm hoch Asbest oder Glaspulver liegen. Die Röhre reicht ziemlich weit in den Kolbenhals hinein, um durch die Dämpfe erwärmt zu werden; ihr oberes Ende ist durch ein Rohr mit einer Wasser haltenden Vorlage verbunden. Wenn man nun destillirt, so geht das AsCl_3 durch das KClO_3 in nicht flüchtiges As_2O_3 über; das überschüssige Chlor entweicht mit dem HCl , wird aber durch das feuchte Kupfer zurückgehalten und fällt als Lösung von CuCl_2 in die Flasche zurück. Damit aber in der siedenden Flüssigkeit stets ein Ueberschuß von Chlor vorhanden sei und dadurch eine Reduction der Arsensäure vermieden werde, läßt man durch das Sicherheitsrohr beständig einen Strom von Salzsäure nachfließen, welche das Zehnfache von der ursprünglichen Menge Kaliumchlorat gelöst enthält. Natürlich ist dieses Verfahren für die Großindustrie viel zu umständlich und theuer, und sein Erfolg ist nach Mayrhofer's Versuchen (s. unten) sehr zweifelhaft.

Bettendorf (Polyt. Journ. 194, 253; Wagner's Jahreshb. f. 1869, S. 219) giebt folgende Methode an: Zusatz von einer Lösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure, wobei ein brauner Niederschlag entsteht, bestehend aus Arsen mit 1,5 bis 4 Proc. Zinn, jedoch nur in concentrirter Salzsäure von 1,182 bis 1,123 Vol.-Gew.; bei Säure von 1,115 findet nur unvollständige, bei solcher von 1,100 gar keine Fällung statt; vermuthlich weil dann das Arsen nicht mehr als AsCl_3 , sondern als As_2O_3 in der Flüssigkeit vorhanden ist. Diese Reaction eignet sich nicht nur vorzüglich zur Erkennung von Arsen neben Antimon, da Zinnchlorür nicht auf Antimon einwirkt, sondern auch zur Reinigung der rohen Salzsäure von Arsen; man schlägt es mit rauchender Zinnchlorürlösung nieder,

filtrirt nach 24 Stunden ab und destillirt bis fast zur Trockne; das Destillat ist völlig arsenfrei.

J. Mayrhofer (Ann. Chem. Pharm. 158, 326; Wagner's Jahressb. f. 1871, S. 257) hat Bettendorf's Angaben vollständig bestätigt, während er fand, daß man durch bloße Oxydation des Arsenchlorürs zu Arsensäure und darauf folgende Destillation durchaus nicht die Salzsäure von Arsen befreien könne, wie es H. Rose u. A. angegeben hatten; Arsensäure wird eben durch Salzsäure, namentlich in der Hitze, unter Bildung von AsCl_3 und Chlor zersetzt, und zwar um so leichter, je concentrirter die Salzsäure ist. Daher ist auch Bensmann's Vorschrift (Chem.-Ztg. 1883, S. 203), wonach man auf 1,12 verdünnen und mit Kaliumchlorat destilliren soll, jedenfalls ganz ungenügend.

Hager (Wagner's Jahressb. f. 1872, S. 263; 1886, S. 301) bemerkt, daß, wenn der nach Bettendorf's Verfahren entstandene Niederschlag nicht vollständig vor der Destillation abfiltrirt wird, auch das Destillat immer arsenhaltig wird, selbst bei Ueberschuß von Zinnchlorür. Letzteres bewirkt überdies bei Abcheidung des Arsens die Bildung von Zinnchlorid



und dieses geht in das Destillat über. Hager empfiehlt daher das Verfahren von Duflos: Man verdünnt die Säure auf 1,13 specif. Gew., setzt, wenn sie schweflige Säure enthält, etwas Mangansuperoxyd zu (oder, nach E. Kopp, chlores saures Kali), stellt dann breite blankte Kupferstreifen hinein und digerirt einen Tag bei etwa 30°. Dann nimmt man die Kupferstreifen heraus, schenert sie ab und stellt sie nochmals $\frac{1}{2}$ bis 1 Tag in die Säure. Jetzt ist alles Arsen auf das Kupfer niedergeschlagen, Chlor beseitigt und Eisenchlorid in Chlorür verwandelt. Auch Thallium soll bei Gegenwart von arseniger Säure durch das Kupfer mit niedergeschlagen werden. Dann destillirt man, indem man einige Schnitzel Kupferblech in die Retorte bringt, um das Eisenchlorür vor der Chloridbildung zu schützen. (Nach Beckurts soll das Arsen hierdurch nicht völlig entfernt werden.)

Dies bewirkt alles Obige durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff, Filtriren und Destilliren (Wagner's Jahressb. 1872, S. 263); Engel (ebend. 1873, S. 275) noch einfacher durch Zusatz von 0,4 bis 0,5 Proc. Kaliumthiosulfat, Abgießen vom Niederschlage und Destilliren. Hargreaves und Robinson (Englisches Patent vom 29. August 1872) wollen schon bei der Großfabrikation der Salzsäure derselben Schwefelwasserstoffgas noch vor der Condensation zuführen, um auf diese Weise Arsen zu entfernen und schweflige Säure zu Schwefel zu reduciren. Letzteres ist namentlich wichtig, da bei ihrem Verfahren ein kleiner Gehalt der Salzsäure an schwefliger Säure leicht vorkommen kann, was ihrer Anwendung zur Chlordarstellung schadet.

Peather (Engl. Pat. 2493, 1882) will durch Behandlung der Salzsäure mit Schwefelbarium zugleich Schwefelsäure und Arsen entfernen. D'Andria (Engl. Pat. 17 908, 1887) will dazu gefälltes Schwefelzink nehmen.

Beckurts (Arch. Pharm. 222, 684; Fischer's Jahressb. 1884, S. 348; 1887, S. 545) entfernt das Arsen durch Destillation der Salzsäure mit Eisen-

chlorür und Beseitigung der ersten, arsenhaltigen 30 Proc. des Destillates, während die dann übergehenden 60 Proc. arsenfrei sind.

Otto (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1886, S. 1903) sättigt die auf 1,12 specif. Gew. verdünnte Säure durch mehrfache Behandlung mit Schwefelwasserstoff, trennt von dem alles Arsen enthaltenden Niederschlage, destillirt, entfernt die ersten Antheile und fängt $\frac{9}{10}$ der Säure als rein auf.

Schädlichkeit der Verunreinigungen der Salzsäure. Nach Deutecom (Chem.-Ztg. 1892, S. 574) verursacht Schwefelsäure (wie längst bekannt) bei der Wiederbelebung der Knochenkohle Bildung von Gyps, der die Poren verstopft und beim Glühen in Schwefelcalcium übergeht. Beim Carbonisiren von Wolllumpen greift solche Salzsäure die Vergasungströmmeln zu stark an. Bei Fabrication von Salmiak und salzsaurem Anilin verringert sie die Krystallisationsfähigkeit. Bei Darstellung von Präcipitat aus Thomasschlacken schließt sie diese schwieriger als reine Salzsäure auf. Nach Kürup (Chem.-Ztg. 1894, S. 225) soll ein Schwefelsäuregehalt der Salzsäure beim Verzinken von Eisen schädlich sein, indem dadurch schwarze Flecken entstehen, welche kein Zink annehmen. Um tadellos zu verzinken, soll die Salzsäure nicht mehr als $1\frac{1}{2}$ Proc., besser nicht über 1 Proc. SO_3 enthalten. Schweflige Säure wird leicht zu H_2S reducirt und kann dann Messingdrahtnetz stark angreifen, und beim Beizen des Eisens vor dem Auswalzen zu Blech Unebenheiten durch Bildung von FeS hervorrufen. Arsen wirkt ähnlich und hat auch schon bei Verwendung zur Wasserstoffentwicklung Vergiftungen der Arbeiter hervorgerufen. Salpetersäure, salpetrige Säure, Chlor, Selen sind schädlich bei Darstellung von salzsaurem Anilin, das dabei schnell roth und dann grünlich wird. Selen giebt auch röthlichen Salmiak. Nach G. E. Davis (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 157) bewirkt Selen, nicht, wie man meist annimmt, Eisen oder Arsen, daß viele Arten von Salzsäure zur Delraffinerie, Drahtzieherei, Bleicherei u. s. w. nicht brauchbar sind.

Verpackung und Versendung der Salzsäure.

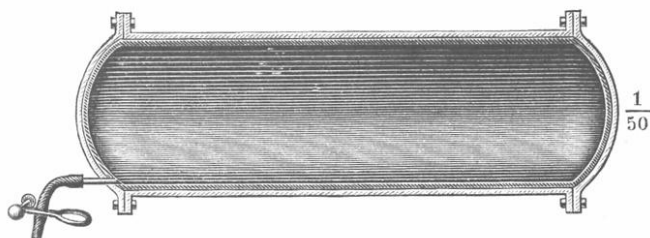
Bis vor wenigen Jahren war die Versendung der Salzsäure sehr lästig, weil man sich viel länger als bei der Schwefelsäure an den ausschließlichen Gebrauch von Glasballons in Weidenkörben oder Holzfässern (Bd. I, S. 684) hielt und meist nicht davon abgehen zu können glaubte. Bei Salzsäure ist aber, wegen ihres geringen specifischen Gewichtes, das auf diesem Wege mitzutransportirende todte Gewicht und der Verlust durch Bruch der Glasflaschen verhältnißmäßig noch kostspieliger, als bei der, früher dazu noch viel theureren, Schwefelsäure. In Frankreich wendet man allerdings statt der Glasflaschen vielfach Thonflaschen aus Beauvais von derselben Größe (Inhalt etwa 50 Liter) an, die man in den Fabriken ohne Verpackung aufstellt, für den Transport aber doch auch in Körbe bringt. Zuweilen werden auch noch kleinere Packungen, z. B. Flaschen von 20 kg Inhalt, je vier in eine Kiste verpackt, gewählt.

Die früheren Versuche zum Erfasse der Glasballons hatten keinen großen Erfolg, so lange man nicht viel größere Gefäße anwendete. So traf man z. B.

in England Guttaperchaflaschen von 75 bis 100 kg Inhalt, die aber 60 Mk. das Stück kosteten, also etwa 15 mal soviel wie ihr Inhalt, und dabei sehr viele Reparaturen erheischten; sie konnten natürlich nur für die Verfendung in die Nähe, unter Rücklieferung der Gefäße verwendet werden.

Viel besser bewährt haben sich Eisengefäße mit Hartgummi-Futter, wie sie in Fig. 168 gezeigt sind, wo man auch den zum Entleeren bestimmten

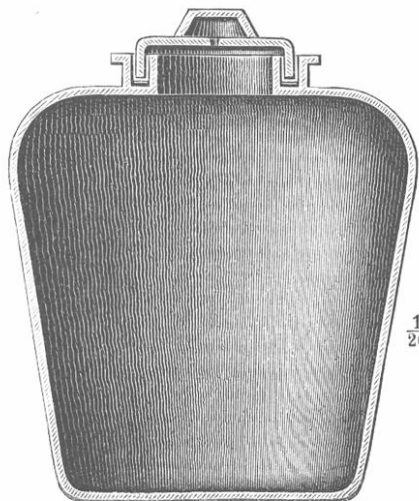
Fig. 168.



Kautschuckschlauch mit Quetschhahn sieht. Diese Gefäße fassen 8000 kg und werden z. B. in Chauny ausschließlich angewendet.

In Deutschland trifft man jetzt am gewöhnlichsten große Salzfäure-Gefäße aus Thon (meines Wissens in dieser Art zuerst von der Chemischen Fabrik Griesheim bei Frankfurt angewendet), wie sie durch Fig. 169 versinnlicht sind.

Fig. 169.



Die Firma Ernst March Söhne in Charlottenburg fertigt solche Gefäße im Inhalt von 800 Liter an; Höhe (ohne Deckel) 130 cm, äußerer Durchmesser 105 cm. Zwölf solcher Gefäße werden auf einem gewöhnlichen Wagen von 7,25 m Länge und 2,5 m Breite in zwei Reihen angebracht und durch ein festes hölzernes Rahmenwerk ganz fest gestützt, wobei aber der Boden und alle Berührungsflächen durch Filzunterlagen so elastisch gebettet sind, daß bei Stößen ein Bruch nicht eintreten kann. Diese zwölf Gefäße haben einen Inhalt von zehn Tonnen Säure. Sie bleiben immer auf dem Wagen und werden mittelst Heber gefüllt und entleert.

Da die Construction solcher Salzfäure-Transportwagen in durchaus richtiger Weise geschehen muß, wenn sie ihren Zweck eines ganz sicheren Transportes erreichen sollen, so sei hier ein solcher Wagen mit allen Einzelheiten in Fig. 170 bis 173 wiedergegeben. Fig. 170 zeigt einen Längsschnitt, Fig. 171 zwei Horizontal-schnitte nach den Linien a bis b und c bis d auf Fig. 170; Fig. 172 einen

Querschnitt, Fig. 173 einen halben Schnitt durch einen Topf. Man bemerkt die, an den beiden Enden mit Gummi oder Filz belegten, Holzstücke *ff*, durch die die Flaschen gegen einander abgesteift und die oben durch den leichten Bretterbelag *ee* zusammengehalten werden. *gg* sind Unterlagen für die Flaschenböden von Korkholz. *hh* sind unten an den Töpfen anliegende Holzstücke, ohne Gummibekleidung, fixirt durch die Leisten *ii*. Bei *k* (Fig. 173) sieht man die zum Ausgießen mit Theer und Schwefel bestimmte Fuge.

Pöhl (Deutsch. Pat. 30 188) will eiserne Gefäße durch Auskleidung mit Asbesttuch, das durch Tränken mit Paraffin, Wachs, Stearin und dergleichen wasserdicht gemacht ist, für Transport von Säuren verwenden.

Simonet (Deutsch. Pat. 6437) bringt Ballons aus nicht angreifbarem Material in eine aus zwei Theilen bestehende Metallumhüllung; der Zwischenraum zwischen Mantel und Ballon wird mit irgend einem Füllmaterial ausgefüllt.

Einige der im ersten Bande, S. 684 bis 689, beschriebenen Apparate und Verfahren zur Versendung von Schwefelsäure können auch für Salzsäure dienen.

Vorrathsbehälter für Salzsäure.

Als solche dienen meist aus Steinplatten zusammengesetzte Tröge (S. 283 ff.), die freilich schwer und theuer sind. In vielen Fällen kann man sich durch Thongefäße (a. v. S.) helfen, besonders wenn man eine Anzahl derselben durch Heber (aus Glas, Kautschuk oder Thonröhren) in der Art verbindet, daß man die Säure nur in eines der Gefäße einlassen und aus jedem anderen herausnehmen kann, runde Holzbehälter sind Fig. 148, S. 327, gezeigt; sie werden nicht oft angetroffen. Recht gut bewährt haben sich viereckige Holzkästen mit einem Futter von Ziegelsteinen, die mit Theerasphalt verbunden sind; auch der bekannte Kitt aus Asbestmehl und verdünnter Wasserglaslösung dürfte hier verwendbar sein.

L. D. Owens (Engl. Pat. 21 294, 1892) construirt Salzsäurebehälter aus zwei Schichten von Holz oder anderem Materiale, mit einem Zwischenraume, in den ein geschmolzenes Gemisch von etwa gleichen Theilen von Schwefel, gemahlenem Schwefelkies und Sand eingegossen wird. Man kann auch die innere Schale von Holz weglassen und obiges Gemenge als einen Ueberzug auf einem Hintergrunde von Holz, Schiefer, Vulkanit oder Metall anwenden. Diese Erfindung soll auch brauchbar für die Darstellung von elektrolytischen Zellen, von Säurekammern, Condensations Thürmen u. s. w. sein.

Statistisches.

Eine genaue Statistik der Salzsäureproduction ist kaum zu erlangen, da das Meiste gleich in den Fabriken zu Chlor zc. weiter verarbeitet wird. Indirect, aber sehr ungenau, kann man darauf aus der Menge des zur Sulfatfabrikation kommenden Salzes schließen; vergl. S. 16 u. 344. Hasenclever schätzt die Production in Deutschland für 1882:

aus 18 Sodafabriken	=	126 450 Tonnen Salzsäure von 20° B.
„ 8 Potaschefabriken	=	22 000 „ „ „ „
		148 500 Tonnen Salzsäure von 20° B.

Im Jahre 1891 wurde nach Deutschland an Salzsäure eingeführt 481,25 Tonnen, von dort ausgeführt 1031,23 Tonnen.

Frankreich führte 1893 3812 Tonnen Salzsäure ein und 1517 Tonnen aus.

Anwendungen der Salzsäure.

Die Anwendungen der Salzsäure sind sehr mannigfaltig. Der größte Theil derselben dient zur Darstellung von Chlor, das seinerseits zu Chlorkalk, anderen Hypochloriten und Kaliumchlorat, außerdem auch in großer Menge direct zum Bleichen verwendet wird. In Deutschland war nach Hasenclever (Chem. Ind. 1878, S. 8) schon damals durch das Eingehen einer Anzahl von Sodafabriken die Nachfrage nach Salzsäure so gestiegen, daß von Manchen die früher nur zur Verwendung derselben betriebenen Nebenfabrikationen, wie diejenige von Chlorkalk, Leim, Bicarbonat, Schwefelregeneration zc. eingestellt wurden.

Die Anwendungen der schwachen Salzsäure sind schon oben S. 337 beschrieben worden. Die Säure dient ferner u. A.

zur Darstellung von Chloriden des Zinks, Zinns, Antimons, Ammoniaks, Bariums, Calciums zc.;

zur Fabrikation des Knochenleims; von Superphosphat; von gereinigtem Beinshwarz; zur Wiederbelebung der Knochenkohle;

zur Bleicherei; theils für sich, theils in Mitamwendung von Chlorkalk, und in unzähligen Fällen in der Färberei und Druckerei;

zur Darstellung verschiedener anderer Säuren, vor allem der Kohlensäure (für Natriumbicarbonat, Mineralwässer zc.);

zum Sättigen von Alizarin- und Mesoreinschmelzen zc. und bei vielen anderen künstlichen Farbstoffen;

zur Reinigung des Eisens und Zinks (zum Verzinken, Löthen zc.);

zu Kältemischungen (mit Glaubersalz oder Schnee);

zur Darstellung von Bleiorochlorid (Pattison's Proceß) aus Bleiglanz;

zur Darstellung von Königswasser;

zur Reinigung eisenhaltigen Sandes und Thones für Glasfabrikation und Keramik;

zur Reinigung von Weinstein;

zum Niederschlagen von Fetten aus Seifenwässern und zur Zersetzung von aus denselben gebildeten Kalkseifen;

zur hüttenmännischen Gewinnung von Kupfer, für zinkischen Bleiglanz, Zinkblende zc.;

zur Zinnengewinnung aus Weißblechabfällen;

zur Regenerirung von Schwefel aus Soda-Rückständen;

zur Beseitigung von Kesselstein;

als Hilfsmittel bei der Diffusion in der Rübenzuckerfabrikation (Polyt. Journ. 221, 92);

zur Saturation der Syrupe und zur Zuckerfabrikation aus Melasse mit Alkohol,

und für sehr viele andere Zwecke.

Neuntes Capitel.

Darstellung von Salzsäure auf anderem als dem gewöhnlichen Wege.

A. Aus Chlornatrium.

Die Idee liegt nahe, ob man nicht das Chlornatrium statt durch Schwefelsäure auf solchem Wege spalten könne, daß dabei neben der Salzsäure werthvollere Körper als Natriumsulfat herauskommen. Wir gehen jedoch hier auf die Versuche zur Spaltung des Chlornatriums durch Wasserdampf in der Hitze, durch Kieselsäure, Thonerde und viele andere Mittel, sowie auf die Elektrolyse desselben nicht ein, weil die erste Classe von Vorschlägen ihren Platz besser bei der Erörterung der verschiedenen Sodafabrikationsverfahren, die zweite dort oder beim Chlor findet, und wir erwähnen hier nur solche Vorschläge, bei denen die Salzsäure als Hauptproduct in Aussicht genommen wird.

Durch Erhitzen von Chlornatrium mit Thon im Wasserdampf soll man nach Vorster und Grüneberg Natriumsilicat und Salzsäure gewinnen können, aber nur bei so außerordentlich hoher Temperatur und entsprechendem Verschleiß der Apparate, daß das Verfahren unbrauchbar ist. Gorgen (Compt. rend. 102, 1164) hat die Bedingungen dieser Reaction näher untersucht. Thon mit 35 Proc. Al_2O_3 kann 22 Proc. seines Gewichts an Chlornatrium im Wasserdampfströme bei Dunkelrothgluth vollständig zersetzen. (Dies stimmt nicht mit dem Vorhergehenden!)

Die Kaiser Patent Company (Deutsch. Pat. 63 223) mischt Thon mit Steinsalz, formt in Blöcke, trocknet diese und erhitzt sie durch Gasfeuerung in speciell beschriebenen Schmelzöfen. Die Salzsäure wird condensirt, das unten abfließende Natriumaluminiumsilicat dann weiter auf Soda verarbeitet (s. 3. Bd.).

Aus Manganchlorür, Kochsalz und schwefliger Säure, mit Luft, wollen Dagnin u. Co. Salzsäure darstellen (Deutsch. Pat. Nr. 47 990, Engl. Pat. 3669, 1888). Man soll mit 10 Proc. SO_2 gemischte Luft in eine siedende Lösung einleiten, die in 1 cbm 250 kg NaCl und 270 kg MnCl_2 enthält. Dabei sollen folgende Reactionen nach einander vor sich gehen, wobei das Mangansalz katalytisch wirkt: