

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige

Sulfat, Salzsäure, Leblancverfahren

Lunge, Georg

Braunschweig, 1894

Neuntes Kapitel. Darstellung von Salzsäure auf anderem als dem
gewöhnlichen Wege

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:

1. $2 \text{NaCl} + \text{MnCl}_2 + \text{SO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{MnSO}_4 + 2 \text{NaCl} + 2 \text{HCl}$,
2. $\text{MnSO}_4 + 2 \text{NaCl} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnCl}_2$.

Ebenso soll man Chlorcalcium oder Chlormagnesium verarbeiten können; die Salzjäure soll abdestillirt oder durch Braunstein in Chlor verwandelt werden. Da gar nicht angegeben ist, wie man das Glaubersalz aus dem Rückstande abscheiden soll, so mag eine weitere Besprechung dieses Verfahrens unterbleiben.

B. Aus Chlorcalcium.

Chlorcalcium ist ein sehr naheliegendes Material zur Darstellung von Salzjäure, da es bei verschiedenen chemischen Industrien in ungeheurer Menge in Abgang kommt und keine nennenswerthe directe Verwendung findet. Die Hauptquellen dafür wären die Braunsteinregeneration nach Weldon und in noch weit ausgedehnterem Maßstabe die Ammoniakfodafabrikation. Zuerst hat, wie es scheint, Pelouze darauf hingewiesen (Compt. rend. 52, 1267), daß Chlorcalcium, welches zur Verhinderung des Schmelzens mit Sand gemischt wird, durch Wasserdampf in der Rothglühhitze fast vollständig unter Entwicklung großer Mengen von Salzjäure zerlegt wird. Dieses Verfahren wurde von Solvay aufgenommen, um das Chlorcalcium, welches in der Ammoniakfodafabrikation als Nebenproduct auftritt, zu verwerthen (Engl. Patente vom 9. und 12. Januar 1877, Nr. 77, 91, 171; Deutsch. Pat. Nr. 1185). Man soll die Lösung von Chlorcalcium, resp. Chlormagnesium, bis beinahe zur Trockniß bringen, den Rückstand mit Sand oder Thon in Kugeln und dergleichen formen, diese dann in eiserne oder gemauerte Thürme bringen, welche von außen erhitzt werden und einen Strom von überhitztem Wasserdampf durchleiten; dabei geht dann die Salzjäure fort und kann in gewöhnlicher Weise condensirt werden, oder man läßt sie wieder auf die früher erhaltenen Silicate oder Aluminate von Kalk oder Magnesia wirken, und erhält so auf der einen Seite Chlorcalcium oder Chlormagnesium zurück, auf der anderen gefällte und fein vertheilte Kieselsäure oder Thonerde. Die Silicate oder Aluminate können aber auch in der Ammoniakfodafabrikation direct bei der Zersetzung der Salmiaklösung gebraucht werden (s. im dritten Bande). Bei sehr hoher Temperatur verhält sich die Thonerde wie eine Säure und treibt Salzjäure aus dem Chlorcalcium oder Chlormagnesium aus. Ebenso soll sich sogar schon kieseljaure Thonerde, und natürlich auch Kieselsäure selbst verhalten; es bleiben dann Silicate und Aluminate des Calciums und Magnesiums zurück. Man muß wenigstens das gleiche Gewicht, oder noch mehr, von den erdigen Substanzen auf das Chlorcalcium nehmen; bei Chlormagnesium braucht man nicht so viel. — Was aber den praktischen Erfolg dieses Verfahrens betrifft, so ist dieser ungenügend.

In Solvay's deutschem Patente Nr. 13 528 ist ein für obigen Zweck bestimmter Ofen gezeigt, in dem die Luft (für Chlor) oder Wasserdampf (für Salzjäure) zuerst durch die bereits entgasten Rückstände geleitet und dort vorgewärmt werden. Im Patente Nr. 29 846 (Engl. Pat. Nr. 7260, 1885) sind die für die praktische Ausführung besten Verhältnisse der anzuwendenden Mengen von Kieselsäure und Thonerde erörtert. Man soll u. A. dem Gemische eine gewisse Menge des Rückstandes von einer früheren Operation zusetzen, um einen

nicht schmelzbaren und zu Cement tauglichen Rückstand zu erhalten. Weitere Patente sind Nr. 31 219, 32 331, 34 404, 34 690, 44 865, 47 204, 50 342. Alle diese können erst im nächsten Bande berücksichtigt werden.

Kayser, Williams und Young (Engl. Pat. 11 492 und 11 494, 1887) beschreiben ganz dasselbe Verfahren, wofür sie einen besonderen Ofen construiren wollen. Auch W. Walker patentirte wieder die Zersetzung von Chlorcalcium, gemischt mit Kochsalz, durch Sand (Engl. Pat. 2019, 1891), wobei er den Rückstand zur Glasfabrikation verwenden will.

Versuche, die ich mit K. Eng angestellt habe (Polyt. Journ. 243, 160; Fischer's Jahresh. 1882, S. 374), ergaben Folgendes. Beim Glühen von Chlorcalcium im Wasserdampfströme mit etwas über seinem Aequivalent an Kieselsäure, in Form von mit Salzsäure gereinigtem Kieselguhr, erhielten wir 60,5 bis 66,8 bis 62,3 bis 65,9 Proc. der theoretischen Menge von HCl. Bei Anwendung von 2 Gew.-Thln. Feldspath auf 1 Thl. Chlorcalcium ergaben sich 66 Proc. der theoretischen Menge von Salzsäure; im Rückstande war keine aufgeschlossene Thonerde nachzuweisen. Aber schon beim Erhitzen von reinem Chlorcalcium für sich allein im Wasserdampf erhielten wir in mäßiger Rothgluth 54 Proc., in heller Rothgluth 60 Proc. des HCl, während der Rückstand natürlich stark alkalisch reagirte. Es scheint also durch die Beimengung von Kieselsäure oder Feldspath kein wesentlicher Vortheil erzielt zu werden.

Das bei Solvay's Vorschlägen erhaltene Salzsäuregas ist jedenfalls äußerst verdünnt, und es waren wohl seine oben (S. 361) erwähnten Vorschläge zur Gewinnung von starker Salzsäure mittelst Chlorcalciumlaugen bestimmt, diesem Uebelstande abzuhelfen. Aber das ist auch nicht ganz einfach.

Hurter (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 103) macht darauf aufmerksam, daß man bei Anwendung von 20procentigen Chlorcalciumlaugen und einem durch Wasserdampf auf 5 Proc. reducirten Salzsäuregase so viel Wasser verdampfen müsse, daß auf 100 Tonnen ursprünglich (in der Ammoniakfodafabrikation) angewendetem Chlorcalcium etwa 1000 Tonnen Wasser kommen, um die Chlorcalciumlauge wieder auf die erste Concentration zurückzubringen. Bedenkt man nun, daß die Zersetzung des Chlorcalciums durch Wasserdampf eine endothermische Reaction ist, bei der man für jedes Gramm-Mol. HCl 26 000 W.-E. zuführen muß, und daß solche Reactionen viel Zeit, Arbeit und Apparate erfordern, so erscheint diese Darstellungsmethode von Salzsäure sehr wenig aussichtsreich.

Twynam (Engl. Pat. Nr. 731, 1885) will aus den Chlorcalciumlaugen durch Behandlung mit Kalk bei 80° Calciumoxychlorid ausfällen und aus diesem durch trockene Luft Chlor, oder durch Luft und Wasserdampf Salzsäure darstellen (was vermuthlich schwerer als aus dem Chlorcalcium selbst sein wird!).

Bramley (Engl. Pat. Nr. 8289, 1687) mischt Chlorcalcium mit calcinirten Eisenerzen und erhitzt im Luftströme zur Gewinnung von Chlor, im Wasserdampfströme zu derjenigen von Salzsäure; der Rückstand wird auf Eisen verhüttet.

C. Aus Chlormagnesium.

Bekanntlich ist im wasserhaltigen Chlormagnesium die Magnesia viel loser an die Salzsäure gebunden, als im Chlorcalcium der Kalk. Schon Davy und Graham führen an, daß Chlormagnesium beim Erhitzen sich zersetzt. Schon beim Eindampfen seiner Lösung wird HCl ausgegeben, sobald weniger als 6 Mol. H₂O auf 1 Mol. MgCl₂ vorhanden sind, und bei weiterem Erhitzen entweicht Salzsäure in solchen Mengen, daß man früher glaubte, es ließe sich dabei die Reaction $MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl$ ganz durchführen. Hierauf gründen sich viele Vorschläge, theils zur Gewinnung von Salzsäure, theils zu derjenigen von Chlor, wovon wir hier nur die ersteren ins Auge fassen können. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß zwar Chlormagnesium lange nicht so häufig wie Chlorcalcium als Nebenproduct anderer chemischer Fabricationen abfällt, daß aber allein bei der Fabrication von Kalisalzen in Staßfurt genügend Chlormagnesium entsteht, um den gegenwärtigen Bedarf der ganzen Welt an Salzsäure und Chlor zu decken (s. u.) Auch bei Verarbeitung der Mutterlaugen des Seewassers entstehen große, bis jetzt noch gar nicht benutzte Mengen von Chlormagnesium (S. 107 f.). Namentlich hat man dieses Verhalten des Magnesiumchlorids auch häufig dazu benutzen wollen, um bei der Ammoniakfodafabrication (worüber man Bd. III vergleichen muß) den Kalk durch Magnesia zu ersetzen, und dann aus dem entstehenden MgCl₂ die Salzsäure leichter als aus dem CaCl₂ frei zu machen. Es sei schon jetzt bemerkt, daß diese Bestrebungen ohne größeren praktischen Erfolg geblieben sind. Die allermeisten Vorschläge zur Verwerthung des Chlormagnesiums sind überhaupt gar nicht oder doch nur ganz versuchsweise zur Ausführung gekommen. Einige wenige sind, zum Theil mit großer Energie und bedeutenden Geldmitteln, durchgeführt worden, meist jedoch mehr in der Richtung auf directe Darstellung von Chlor. Allerdings wird in Staßfurt auch etwas Salzsäure aus Chlormagnesium gewonnen, aber unter was für Umständen und mit welchem Gewinne, ist nicht bekannt geworden.

Eine gründliche Arbeit über die Methoden zur Gewinnung von Chlor und Salzsäure aus Chlormagnesium hat Eschellmann geliefert (Chem. Ind. 1889, S. 2, 25, 51). Da wir im dritten Bande darauf zurückkommen müssen, so sei hier nur ein kurzer Auszug aus dem mehr auf die Salzsäure bezüglichen Theile der Arbeit gegeben. Vorangeschickt sei, daß nach Eschellmann gegenwärtig 200 000 Tonnen Chlormagnesium, entsprechend 150 000 Tonnen Chlor, als kaltgesättigte „Endlauge“ in Staßfurt erhalten werden, und daß dieses Chlor nach seiner Berechnung mehr als zureichen würde, um den Chlorkalk, das chlorsaure Kali und die Salzsäure, die zur Zeit überhaupt fabricirt werden, zu liefern, allerdings auf Grund der Annahme, daß dabei das (inzwischen nicht weiter entwickelte) Weldon-Péchiney-Verfahren angewendet würde. Wir gehen hierauf erst im dritten Bande näher ein. Auch Kosmann (Die Darstellung von Chlor und Chlorwasserstoffsäure aus Chlormagnesium, Berlin 1891) macht eine ähnliche Schätzung, die sogar noch höher kommt, da hiernach allein die verloren gehende Menge von Chlormagnesium 200 000 Tonnen betrage.

Eschellmann beschreibt eine größere Anzahl von sehr sorgfältig ausgeführten Laboratoriumsversuchen, aus denen sich ergibt, daß beim Erhitzen von $MgCl_2$, $6 H_2O$ auf 250° gerade ein Drittel des Chlors als Salzsäure abgespalten wird, und eine Verbindung von der Formel $2 MgO$, $4 MgCl_2$, $3 H_2O$ zurückbleibt. Beim weiteren Erhitzen tritt bis 350° keine weitere Veränderung ein; aber von da ab geht wieder Salzsäure fort, und bei 550° ist die Reaction so weit fortgeschritten, daß nun die Hälfte aller Salzsäure ausgetrieben ist und die Verbindung MgO , $MgCl_2$ als weiße, krystallinische, spröde, seidenglänzende Masse zurückbleibt, die sich mit Wasser unter Entwicklung von viel Wärme zersetzt. Hierbei macht es keinen Unterschied, ob man das $MgCl_2$, $6 H_2O$ für sich oder im Stickstoffstrome erhitzt.

Eschellmann giebt auch thermochemische Daten für die Umwandlung des Chlormagnesiums in Magnesia und Salzsäure oder Chlor, die ich in große Calorien abfürze:

I. für Salzsäure.

Zersetzung von Mg, Cl_2	— 151	W. & C.
„ „ $MgCl_2, 6 H_2O$	— 33	„
„ „ H_2, O	— 58	„
Verdampfung von $5 H_2O$	— 59	„
	<hr/>	
	— 301	„
Bildung von Mg, O	+ 147	
„ „ $2 H, Cl$	+ 44	+ 191
		<hr/>
Also negative Wärmetönung	— 110	„

II. Für Chlor.

Zersetzung von Mg, Cl_2	— 151	W. & C.
„ „ $MgCl_2, 6 H_2O$	— 33	„
Verdampfung von $6 H_2O$	— 70,6	„
	<hr/>	
	— 254,6	„
Bildung von Mg, O	+ 147	„
	<hr/>	
Negative Wärmetönung	— 107,6	„

F. Fischer (Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 549) giebt ähnliche Berechnungen, ausgedehnt auf das im nächsten Bande genauer zu beschreibende Chlordarstellungs-Verfahren von Péchiney und Weldon mit Magnesiumoxydchlorid.

In beiden Fällen wird also auch unter den theoretisch günstigsten Verhältnissen eine sehr bedeutende Menge von Wärme zur Herbeiführung der Umsetzung gebraucht, und werden dadurch alle auf die Darstellung von Salzsäure und Chlor aus Chlormagnesium abzielenden Verfahren von vorn herein als solche charakterisirt, die viel Kohlen verbrauchen werden. Eine von Eschellmann nicht erwähnte, aber aus den gegebenen Daten jedenfalls abzuleitende Folgerung ist die, daß es unvortheilhaft sein muß, Chlormagnesium auf Salzsäure, statt gleich auf das doch viel werthvollere Chlor, zu verarbeiten, da im ersten Falle noch mehr

Wärme als im zweiten verbraucht wird. Aber ganz abgesehen davon, daß wir bisher kein Verfahren zur Darstellung von Chlor aus Chlormagnesium kennen, bei dem nicht, wenn auch unbeabsichtigt, die Darstellung von Salzsäure als ziemlich bedeutende (manchmal vorwiegende!) Nebenreaction auftritt, muß auch (wie ich es schon früher gethan habe, Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 95) vor einem blinden Vertrauen auf die Anwendbarkeit der thermochemischen Daten auf praktische Verhältnisse gewarnt werden.

Im Folgenden nehme ich Eschellmann's recht zweckmäßige Eintheilung der verschiedenen Vorschläge zur Darstellung von Salzsäure aus Chlormagnesium an, gehe aber natürlich nach den Quellen selbst und füge die nöthigen Ergänzungen bis auf die neueste Zeit hinzu.

1. Erhitzen des $MgCl_2$, $6H_2O$ von außen unter Zufuhr von Wasserdampf.

Clemm beschreibt schon 1864 (Zeitschr. d. Ver. deutscher Ing., Bd. 8) die Darstellung von Salzsäure durch Erhitzen von Chlormagnesium im Sulfatmuffelofen mit überhitztem Wasserdampf.

Weldon nahm 1869 ein englisches Patent auf dasselbe Verfahren, das er nach Kenntnißnahme des Clemm'schen Verfahrens fallen ließ.

Mac Dougal (Engl. Pat. 2048, 1886) wendet dasselbe Verfahren auf Magnesiumchlorid an, das im Ammoniakfodaverfahren durch Zersetzung von Chlorammonium mit Magnesia erhalten worden ist.

Wilson (Engl. Pat. 3098, 1885) patentirt im Wesentlichen dasselbe, wie Weldon (vergl. unten).

Heinzeling und Schmid (Deutsch. Pat. 41 996; Engl. Pat. Nr. 13 648, 1888) schreiben vor, zur Zersetzung des Chlormagnesiums einen Plattenofen mit hohlen, geheizten Platten (also ganz wie der Liebig-Eichhorn'sche Zinkblende-Röstofen, Bd. I, S. 251) zu verwenden, in den die vorher in einem Muffelofen und dergleichen schon theilweise zersetzte Substanz durch Speisewalzen oben eingeführt und allmählig bis zur untersten, heißesten Platte heruntergebracht wird, von wo aus die Entleerung erfolgt. Verbesserungen dieses Vorschlages bringt ein weiteres Patent, Nr. 48 845. Eschellmann macht darauf aufmerksam, daß das Gegenstromprincip zu diesem Zwecke von Weldon schon 1881 angewendet worden war (doch bleibt die Anwendung der erhitzten Röstsohlen neu).

Der Vortheil dieser Classe von Verfahren beruht in dem Freisein der Salzsäure von verdünnenden Gasen, und der daraus folgenden Reinheit und leichten Verdichtbarkeit. Dem stehen aber nach Eschellmann weit größere Nachtheile gegenüber, vor allem die schwierige Zufuhr der Wärme von außen, die um so mehr wiegt, als man einen solchen Apparat unmöglich aus Eisen, vielmehr nur aus Stein construiren kann. Auch der Wasserdampf muß überhitzt werden und wirkt dabei nur unvollkommen, weil er nicht durch, sondern über die Masse strömt. Nach meinem Dafürhalten ließe sich beides vermeiden, wenn auch nicht in demselben Apparate, nämlich das erstere (die Erhitzung von außen) durch den Boulouvard-Béchiney'schen Schlitzenofen mit abwechselnder Erhitzung von innen und darauf folgender Ausnutzung der in den Ofenwänden aufgespeicherten Hitze; das zweite durch Anwendung von mechanischen Mitteln, was freilich auch

Schwierigkeiten wegen der Unmöglichkeit darbietet, die heißen sauren Gase mit Eisen in Berührung zu bringen.

2. Mischen von $MgCl_2$ mit solchen Salzen, die erst bei hoher Temperatur ihr Wasser verlieren, Erhitzen der Mischung und Wiedergewinnung der Salze. Für diese Gruppe von Verfahren nimmt Eschellmann die Priorität für sich in Anspruch, hat aber ein schon 18 Jahre vor ihm genommenes englisches Patent von C. G. Clemm (Nr. 1776, 1863; vergl. S. 115) übersehen, das zwar nicht mit Abfalls-Chlormagnesium, sondern mit Kieserit anfängt, aber doch sofort auf Bildung des ersteren hinauskommt. Clemm löst 1 Mol. $MgSO_4$ und 1 Mol. $NaCl$ in so wenig Wasser als möglich, mischt die Lösungen, verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand in einem Muffelofen im Dampfströme. Hierbei entsteht das Doppelsalz $MgSO_4, Na_2SO_4$, daneben etwas MgO und HCl . Aus dem Muffelofen wird das Gemisch in einen Flammofofen gebracht, in dem die Salzsäure fast vollständig ausgetrieben werden soll. Der Rückstand, der also das oben erwähnte Doppelsalz enthält, wird in Wasser gelöst und daraus entweder durch Kochen und Ausfoggen wasserfreies Natriumsulfat, oder durch Ausfrieren krystallisiertes Glaubersalz erhalten. Man könne aber auch aus einer Lösung 2 $NaCl$ und 1 $MgSO_4$ durch Ausfrieren direct Glaubersalz erhalten (vergl. S. 107 u. 115) und die Mutterlauge von Chlormagnesium durch Eindampfen und Erhitzen im Wasserdampfströme auf Salzsäure verarbeiten.

Eschellmann selbst (Deutsch. Pat. 17 058) wollte dem Chlormagnesium Kieserit oder Bittersalz beimengen (das Patent erwähnt auch Calciumsulfat, oder Chlorcalcium + Magnesiumsulfat) und nach dem Glühen der Mischung das Magnesiumsulfat von der gebildeten Magnesia durch Auflösen in Wasser trennen, um durch Krystallisation das Bittersalz wieder zu gewinnen. Er führt an, daß der praktischen Ausführung des Verfahrens die besonderen Heizkosten für das Gemisch und die Kosten der Wiedergewinnung des Sulfats entgegengestanden hätten — Gründe, die natürlich auch für die anderen Vorschläge dieser Classe gelten.

Konther (Deutsch. Pat. Nr. 41 351) mischt das Chlormagnesium mit mindestens dem gleichen Äquivalent von Chlorcalcium und Wasser und erhitzt zum Schmelzen. Hierbei soll das Chlorcalcium das Wasser so lange zurückhalten, daß es schließlich als überhitzter Dampf entweicht und das Magnesiumoxyd zersetzt. Der Rückstand wird durch Wasser in Magnesia und Chlorcalciumlösung getrennt und letztere nach dem Eindampfen von Neuem benutzt.

P. de Wilde (Deutsch. Pat. Nr. 50 155) beginnt wie Eschellmann und Konther, laugt aber nicht die Rückstände zur Abscheidung von Magnesia mit Wasser aus, sondern pulverisirt sie, führt sie in concentrirte Chlormagnesiumlösung (z. B. Endlauge von der Chlorkaliumfabrikation) ein, verdampft das Gemisch bis zur Teigconsistenz und glüht in einem Sodaofen. Der nun an Magnesia reichere Rückstand wird ein zweites oder drittes Mal zur Zersetzung von Chlormagnesiumlauge gebraucht. Der zuletzt bleibende, sehr magnesiareiche Rückstand wird mit heißem Wasser ausgelaut, wobei Magnesiumhydroxyd zurückbleibt, während $MgSO_4$ bezw. $CaCl_2$ in Lösung gehen. Angeblich gewinnt man hierbei 90 Proc. des gesammten Chlors als Salzsäure.

Um Chlormagnesium vollständig in Salzsäure und Magnesia zu zerlegen, werden die Laugen nach Bohlig und Heyne (Deutsch. Pat. Nr. 39566) mit groben Sägespänen gemischt, und das nur noch feuchte Gemenge in Retorten allmählig zur Dunkelrothgluth erhitzt, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Die Concentration der Lauge muß dabei so gewählt werden, daß die entstehende Magnesiakohle nicht viel mehr als 40 Proc. MgO enthält; sonst findet selbst bei starker Erhitzung nur theilweise Zersetzung statt. Die Magnesiakohle soll zur Wasserreinigung nach dem bekannten Verfahren der Erfinder angewendet werden. Eschellmann rechnet dieses Patent zu derselben Gruppe wie die vorigen, weil aus dem Sägemehl in der Rothgluth bei Luftabschluß Wasserdampf gebildet wird, der auf das Dxychlorid zersetzend einwirken kann. Es liegt auf der Hand, daß die hier gewonnene Salzsäure sehr unrein sein wird; auch besteht hier wieder der Nachtheil der Erhitzung von außen.

3. Erhitzen des $MgCl_2$, $6H_2O$ mit directer Flamme unter Zufuhr von Wasserdampf, mit oder ohne Zusätze anderer Körper. Hierher gehören zunächst die vielen schon S. 369 f. kurz erwähnten, von 1877 an datirenden, Solvay'schen Patente, die zugleich für Chlorcalcium gelten und dieses jedenfalls in erster Linie im Sinne hatten; auch scheinen sie nur mit diesem Körper versucht worden zu sein, und zwar neuerdings hauptsächlich in der Absicht, nicht Salzsäure, sondern (durch Anwendung von Luft statt Wasserdampf) gleich Chlor zu gewinnen. Für Magnesiumchlorid sind alle auf Zummischung fremder Körper (Sand, Thon) gegründeten Vorschläge schon darum nutzlos, weil die Magnesia darin nicht wieder gewonnen werden kann. Bei dem nächst aufzuführenden Patente wird sie wenigstens indirect verwerthet; aber Salzsäure wird dabei sicher nicht billig genug gemacht.

Uebrigens hatte schon 1870 H. M. Baker die Zersetzung von Chlor-magnesium in Gegenwart von Thonerde und Kieselsäure patentirt.

Gebr. Ramdohr (Deutsch. Pat. 11540 und 11746) wollen Chlor-magnesiumlauge eindampfen und den Rückstand mit oxydirender Flamme und überhitztem Wasserdampf glühen. Die entweichende Salzsäure wird verdichtet; der aus Chlormagnesium und Magnesia bestehende Rückstand wird mit Thon und Eisenstein zu Ziegeln geformt und geglüht (hier wäre wohl die Darstellung dieses Rückstandes Hauptsache). Ramdohr, Blumenthal u. Co. (Pat. Nr. 19259) dampfen die Chlormagnesiumlösung auf 40 bis 50° B. ein, wobei sie im wesentlichen $MgCl_2$, $6H_2O$ enthält, versetzen sie mit 4 bis 10 Proc. Magnesit und erhitzen das Gemisch unter Ueberleitung von Luft auf Rothgluth, bis die Entwicklung von Salzsäure (und Chlor!) aufhört. Das zurückbleibende Magnesiumoxydchlorid wird durch Erhitzen mit Wasser in Magnesia und Chlormagnesium zerlegt. An einem anderen Orte (Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1882, S. 464; Fischer's Jahresb. 1882, S. 421) sagt Ramdohr, daß man das Chlormagnesium durch Anwendung einer oxydirenden Flamme und in hochüberhitztem Wasserdampf vollständig zersetzt, und reine Magnesia und Salzsäure von 21° B. gewonnen werden könne. Die Magnesia läßt sich in verschiedener (dort angeführter) Weise verwerthen, hauptsächlich durch Brennen in höchster Weißgluth auf sehr harte und äußerst feuerbeständige Steine.

Vogt (Deutsch. Pat. Nr. 37083) beschreibt einen Apparat zur Zersetzung von Chlormagnesiumlauge, bestehend aus einem Drehofen, in dem das flüssige Chlormagnesium durch Gasfeuerung zur Trockne gebracht wird. Die Flamme kommt von einem Plattenofen her, in dem das trockene Chlormagnesium, unter Fortbewegung von Platte zu Platte, allmählig in MgO und HCl zersetzt wird.

Fast gleichzeitig mit dem deutschen Patente von Ramdohr, Blumenthal u. Co. (1881) wurde von Weldon ein englisches, damit fast genau übereinstimmendes Patent genommen, wonach man aus concentrirter Chlormagnesiumlauge und Magnesia ein festes Drychlorid machen, dieses in Stücke zerbrechen und in einer Batterie von acht eisernen Cylindern in systematischem Gegenstrome entweder mit Wasserdampf (für Salzsäure) oder mit Luft (für Chlor) behandeln sollte. Dieses Verfahren scheiterte an der Unmöglichkeit, mit eisernen Apparaten zu arbeiten, ist aber die Veranlassung zur Ausarbeitung des Weldon-Péchiney'schen Chlorbereitungsverfahrens gewesen, das im dritten Bande beschrieben werden soll. Zwar läßt sich nach der Theorie und den Patenten das von Péchiney abgeänderte Weldon-Verfahren auch für die Salzsäurefabrikation verwenden; praktisch hat man dies aber nie auch nur versucht.

3. Wilson (Engl. Pat. 3098, 1885) verdampft Chlormagnesiumlauge bis zu dem Zustande, wo sie beim Erkalten erhärten würde, und läßt sie dann in den Zersetzungsofen laufen, der noch Rückstände einer vorigen Zersetzung enthält, durch die sie aufgesaugt wird. Das Gemenge wird im Luftstrome zur Gewinnung von Chlor, oder im Wasserdampfstrome zur Gewinnung von Salzsäure erhitzt. (Dieses Verfahren ist nicht nennenswerth von dem oben erwähnten Weldon'schen verschieden.)

Nithack (Deutsch. Pat. 30742) bringt heiße, stark concentrirte Lösungen von Magnesiumchlorid und dergleichen im zerstäubten Zustande mit Feuerluft, heißem Mauerwerk und dergleichen in Berührung. Kosmann (a. a. D. S. 33) kritisiert dieses Verfahren ungünstig.

Eine ganze Reihe von Patenten ist von dem Salzbergwerk Neustaßfurt genommen worden (Nr. 36 673, 46 215, 47 043, 48 552, 51 209, 54 830). Diese Firma wendet Flammöfen in mehreren Etagen übereinander, oder in Verbindung mit Schachtöfen in verschiedenen Combinationen an. In den späteren Patenten geht sie aber von den Flammöfen zu Muffelöfen, von den Schachtöfen zu Retorten über, und kehrt also zur ersten Gruppe (S. 373) zurück. So beschreibt z. B. das Patent Nr. 51 209 Retorten aus feuerfesten Steinen, auf zwei Seiten durch Feuerkanäle eingeschlossen. Die Retorten sind 0,15 m breit, 1,5 m lang und 3 m hoch und haben an den schmalen Seiten Arbeitsöffnungen; ihre Erhitzung geschieht von außen durch Feuergase, die zunächst in einen unter dem Ofen liegenden Hauptcanal treten, sich in die lothrechtsten Feuerkanäle vertheilen, durch Seitenzüge wieder nach unten und schließlich nach dem Schornstein geführt werden.

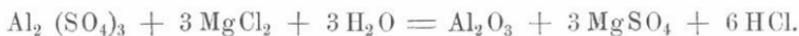
Die Vereinigten chemischen Fabriken in Leopoldshall (Deutsch. Pat. 43 500) beschreiben eine Vorrichtung zum mechanischen Formen von Magnesiumoxychlorid, das augenscheinlich zur Darstellung von Salzsäure bezw. Chlor nach dem Princip der eben beschriebenen Verfahren dienen soll.

Eschellmann giebt a. a. O. (S. 27) eine Kostenberechnung für die aus Chlormagnesium dargestellte Salzsäure, natürlich nur nach ganz theoretischen Annahmen. Für 1000 kg Salzsäure von 20° B. = 320 kg HCl braucht man 417 kg MgCl₂ = 1484 kg „Endlauge“ der Chlorkaliumfabriken, die von 20° B. auf 45° B. verdampft werden muß. Eschellmann setzt nun die Kosten wie folgt:

Verdampfung der Lauge	8,00 Mk.
Kohlen für die Zerlegung (4 × Theorie) 239 kg	2,57 „
Ueberhizen des Wasserdampfes	0,33 „
Condensation	1,00 „
Arbeitslohn, Wasser, Kapitalverzinsung	3,10 „
Kosten für 1000 kg Salzsäure von 20° B.	= 15,00 Mk.

Hier vermiße ich noch einen Ansatz für Reparaturen, die sicher hier sehr stark sein werden. Ueberhaupt pflegen ja solche Kostenanschläge fast immer unter der Wirklichkeit zu bleiben; aber auch schon 15 Mk. als Selbstkostenpreis für Salzsäure dürfte nicht sehr verlockend erscheinen, wenn nicht der Werth der Magnesia diese Kosten ganz erheblich vermindern kann.

Als Nebenproduct der Thonerdegewinnung will Rosenthal (Deutsch. Pat. Nr. 31 357) Salzsäure durch Eindampfen von schwefelsaurer Thonerde mit Chlormagnesiumlösung gewinnen, wobei die Reaction ist:



Um den letzten Rest (4 bis 7 Proc.) der Schwefelsäure, die durch bloßes Erhitzen nicht von der Thonerde zu trennen ist, abzuschneiden, soll man dem Gemisch ein wenig Kalk zugeben, und in geschlossenen Gefäßen auf 300° überhizen Wasserdampf einleiten. Die Behandlung der Thonerde, um sie eisenfrei zu erhalten, möge man in der Patentbeschreibung nachlesen.

Lyte und Tatters (Engl. Pat. 17 218, 1889) wollen Salzsäure in der Art erzeugen, daß sie wasserfreies Magnesiumchlorid oder Magnesiumoxychlorid mit Schwefelwasserstoff (erzeugt aus Sodariückständen durch Kohlensäure) und gerade genügend Luft bei 300 bis 430° behandeln, wobei keine SO₂ gebildet werden, sondern HCl und freier Schwefel überdestilliren sollen. (Dieses Verfahren hat wohl nicht die mindeste Aussicht auf Verwirklichung.)

D. Aus Carnallit zc.

Aus Carnallit und kainit oder Gemengen beider Salze, mit oder ohne Mischung mit Thon oder Magnesia will Solvay (Deutsch. Pat. 44 865) durch Anwendung eines kräftigen Vacuums bei 100 bis 200°, erforderlichenfalls unter Mitwirkung von mechanischer Pressung, zuerst eine trockene Masse, und dann aus dieser bei Rothgluth im Luftströme Chlor, oder im Wasserdampfströme Salzsäure erzeugen.

Rosmann macht in seiner oben angeführten Schrift (S. 30 ff.) darauf aufmerksam, daß von den im Obigen erwähnten Verfahren diejenigen, wobei

Chlorcalcium dem Chlormagnesium zugesetzt werden soll, als ungünstig bezeichnet werden müssen, weil nach thermochemischen Daten die Entchlorung des Chlorcalciums ganz bedeutend mehr Wärme als die des Chlormagnesiums erfordert. Ebenso sind Zusätze von indifferenten Substanzen nicht empfehlenswerth. Ein Schmelzen oder Sintern des Salzes ist sehr unvortheilhaft, kann aber durch mechanische Zerkleinerung theilweise aufgehoben werden. Neben diesem mechanischen Hindernisse einer vollständigen Zersetzung des Chlormagnesiums ist der von Carnelly und Walker (Journ. Chem. Soc. 1888, 53, 59) beobachtete Umstand zu beachten, daß bei der fortdauernden Erhitzung eine Polymerisation eintreten kann, deren Resultat Körper von sehr hoher spezifischer Wärme sind, die der weiteren Zersetzung großen Widerstand leisten. Von den chemischen Zusätzen ist jedenfalls Magnesia selbst der beste. (Weiteres im dritten Bande.)

E. Aus Chlorammonium.

Die Zersetzung des Chlorammoniums von der Ammoniakfodafabrikation, das man durch Auskrystallisiren aus den Mutterlaugen erhalten soll, durch Schwefelsäure, ist von Mond empfohlen worden (Deutsch. Pat. Nr. 28 063; Engl. Pat. Nr. 3820 und 3922, 1883). Man soll das Chlorammonium in eisernen oder bleiernen Pfannen mit dem doppelten Aequivalente Schwefelsäure auf 120° erhitzen und das entstehende Ammoniumbisulfat durch Ammoniakdämpfe in neutrales Sulfat verwandeln. Dieses selbstverständlich überhaupt nur in verhältnißmäßig sehr beschränktem Maßstabe anwendbare Verfahren ist wohl kaum dauernd angewendet worden.

Ein weiteres Patent von Mond (Nr. 40 685), wonach man Chlorammonium verflüchtigen und die in NH_3 und HCl dissociirten Dämpfe über Oxyde von Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Aluminium, Kupfer oder Magnesium leiten soll, um das HCl zu binden, ist zwar auch für Gewinnung von Salzsäure entnommen, ist aber augenscheinlich nur zur Darstellung von freiem Chlor bestimmt, und soll daher im dritten Bande besprochen werden. Dies gilt auch von dem deutschen Patente Nr. 47 514 und den englischen Patenten Nr. 65, 3238 und 8308 von 1886, und verschiedenen folgenden.

Gilloteaux (Deutsch. Pat. 49 503) will durch Erhitzen von Salmiak mit den Bisulfaten von Natrium oder Ammonium Salzsäure entwickeln, unter Bildung von neutralen Sulfaten; beim Erhitzen der letzteren werde das Ammoniak entwickelt und das Bisulfat zurückgebildet, das man von Neuem wie oben benutzen kann. Also bei Natriumbisulfat:



Die erste Reaction geht durchaus nicht glatt vor sich, weshalb gerade Mond's Patent Nr. 28 063 bei der Umwandlung von Salmiak und Schwefelsäure in HCl und NaHSO_4 stehen bleibt; in der That behauptet Mond (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 387), daß zwischen Ammoniumbisulfat und Ammoniumchlorid gar keine Reaction stattfindet; unterhalb einer gewissen Temperatur tritt nichts ein und darüber verflüchtigt sich nur Salmiak.

D. N. Witt (Deutsch. Pat. Nr. 34 395) will Salmiak mit syrupdicker Phosphorsäure in Salzsäure und Ammoniumphosphat unsetzen, welches bei weiterem Erhitzen sein gesamntes Ammoniak abgibt, so daß glasige Phosphorsäure zurückbleibt, die man in Wasser auflöst und von Neuem wie oben verwendet. Jurisch (Polyt. Journ. 267, 431) hat dieses Verfahren einer eingehenden Laboratoriumsuntersuchung unterzogen und kommt zu dem Schlusse, daß man allerdings aus dem Salmiak auf diesem Wege alle Salzsäure austreiben kann, aber nur durch Anwendung eines Ueberschusses von Phosphorsäure, die man übrigens immer wieder verwenden kann. Von dem Ammoniak bekommt man nur 63,6 bis 86,1 Proc. (was allein das Verfahren zu einem praktisch unmöglichen machen würde). Jurisch bemerkt mit Recht, daß Witt's Verfahren an sich so lange nicht in die Praxis eingeführt werden kann, als man, wie bisher, kein Material für Ofen und Gefäße kennt, das auf die Dauer der schmelzenden Phosphorsäure Widerstand leistet.



Allgemeines und Geschichtliches über künstliche Soda.

Die künstliche Soda hat längst die natürliche, zu der man auch die Pflanzensoda rechnen kann, in den Hintergrund gedrängt. Wir haben freilich gesehen (S. 68), daß große Aussicht vorhanden ist, daß die natürliche Soda in Zukunft einen erheblichen Theil des verlorenen Feldes wieder erobern wird; doch ist dies jedenfalls erst der Zukunft vorbehalten, und selbst dann wird sicher die künstlich fabricirte Soda den größeren Theil der Menschheit versorgen.

Seitdem Duhamel 1736 die Identität der Basis des Kochsalzes mit derjenigen des „mineralischen Alkali“ nachgewiesen hatte, ist das Problem der Darstellung von künstlicher Soda wesentlich immer dasjenige gewesen, die Soda mit Vortheil aus Chlornatrium herzustellen. Die wenigen Ausnahmen hiervon werden besprochen werden, wenn wir die verschiedenen Verfahren zur Sodafabrikation behandeln werden, also erst im nächsten Bande. In diesem Bande behandeln wir dasjenige Verfahren, welches zuerst einen wirklichen ökonomischen Erfolg gehabt und beinahe ein Jahrhundert lang das fast allein herrschende gewesen ist, nämlich das von Leblanc. Sämmtliche übrigen, auch der große Rival des Leblanc-Verfahrens, das Ammoniak-Verfahren, müssen auf den dritten Band verspart werden.

Geschichtliches über die Fabrikation der künstlichen Soda.

Bis zur französischen Revolution war von den beiden fixen Alkalien die Potasche jedenfalls das wichtigere. Zwar hatten die Araber den Gebrauch der natürlichen als Bodenauswitterung erscheinenden Soda nach Spanien gebracht,