spanischer Kiese eingeführt und außerdem 430 000 t inländischer Kiese und Blenden, besonders Zinkblenden, verarbeitet, abgesehen von den geringeren Mengen anderer Rohstoffe.

Fast die Gesamtmenge der Schwefelsäure, welche wir in diesem Umfange erzeugen, wird im Inlande verbraucht.

Die großartigste aller Verwendungen ist die zuerst bezeichnete. Es entstehen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlornatrium Salzsäure und Natriumsulfat, zwei Verbindungen, welche praktisch von großer Bedeutung sind:

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2\,NaCl} = \underset{\text{Chlorwasserstoff (Salzsäure)}}{2\,HCl} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4}$$

Voranzustellen ist die

Salzsäure.

Chlorwasserstoff, welcher Chlor usw. liefert.

Eigenschaften: Die Salzsäure ist ein nach dem Verhältnis der Atomgewichte (1 : 35,5) 97 % Chlor enthaltendes Gas vom spezifischen Gewicht 1,26 (auf Luft gleich 1 bezogen). Es hat stechenden Geruch und ätzende Wirkungen. Infolge seiner großen Verwandtschaft zum Wasser bildet es an der feuchten Luft sofort eine nebelartige Verbindung, welche ebenfalls schwerer wie Luft ist; daher kommen leicht Schädigungen durch Salzsäure vor.

Wenn nämlich trockene Salzsäure aus einem Schornstein ins Freie tritt, so entstehen durch Wasseranziehung feine Tröpfchen, welche niederfallen, während trockene Gase in den weiten Räumen der Atmosphäre diffundieren, sofern sie nicht in Menge auftreten, wie bei Schwefeldioxyd erörtert wurde. Da nun die Salzsäurewirkungen auf die Vegetation deutlich sind, aber oft erst an Stellen auftreten, welche weit von dem Ursprungsorte entfernt sind, so hat dies besondere Aufmerksamkeit auf die Sulfatfabriken gelenkt und Anlaß zu Maßnahmen gegeben, auf welche nachher zurückzukommen ist.

Aus der Verwandtschaft der Salzsäure zum Wasser ist schon zu schließen, daß die Löslichkeit eine ungewöhnliche sein muß. 1 ccm Wasser nimmt 440 ccm Salzsäure bei 20° C auf. Die Absorption reiner Salzsäure ist daher lebhafter wie die des Schwefeldioxyds, selbst bei geringer Berührung.

Trotzdem bleibt richtig, was bei Schwefeldioxyd auseinandergesetzt wurde, nämlich daß diese Absorption sehr abhängig ist von den Verhältnissen. Bei der Salzsäure wird insbesondere der Einfluß, welchen die Vermengung mit Luft zur Folge hat, näher zu erörtern sein.

Eine konzentrierte Lösung von Salzsäure in Wasser hat das

spezifische Gewicht von 1,21. Es nimmt für jedes Prozent Salzsäure etwa um 0,005 ab, so daß man aus Tabellen z. B. ersieht:

Spezifisches Gewicht	Gehalt an Salzsäure
1,21	42,85 %
1,19	38 %
(noch »rauchende« Salzsäure)	
1,11	22 %.

Das Rauchen ist in diesem Falle so zu erklären, daß bei gewöhnlicher Temperatur Gas aus der Lösung entweicht und an der Luft Nebel bildet. Es ist also ein Zeichen der Stärke. Beim Erwärmen geben auch schwächere Lösungen gasförmige Säure ab, so daß man nicht in allen Fällen, etwa so wie bei Schwefelsäure, durch Erhitzen konzentrieren kann. Reine Lösungen sind farblos; gelblichgrüne Farbe deutet meist auf Eisen. Es gibt aber andere, wesentliche Verunreinigungen, die später noch anzugeben sind.

Vorkommen. Salzsäure ist ein Bestandteil der gasförmigen Ausströmungen der Vulkane. Infolgedessen findet sie sich auch in Quellen, die auf vulkanischem Gebiet entspringen. In geringer Menge, sehr verdünnt, ist Salzsäure ferner im Magensafte vorhanden. Diese spielt eine wichtige Rolle bei der Verdauung. Auf die Darstellung aber hat das erste ebensowenig Einfluß wie das zweite.

Darstellung. Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlornatrium beginnt bei gewöhnlicher Temperatur:

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} = \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} + \underset{\text{Natriumbisulfat.}}{NaHSO_4}$$

Das letztere Produkt, das sogenannte »Bisulfat«, hat als solches nur untergeordnete Bedeutung. Es geht auch aus anderen Betrieben, insbesondere aus der Zerlegung von Salpeter durch Schwefelsäure bei der Salpetersäuredarstellung hervor, und liefert das normale, brauchbare Sulfat erst nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Natriumbisulfat}}{NaHSO_4} + \underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} = \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} + \underset{\text{Natriumsulfat.}}{Na_2SO_4}$$

Diese bedingt aber viel höhere Temperatur wie die erstere Gleichung.

Den beiden Abschnitten der Salzsäureentwicklung ist der Apparat angepaßt. Er zerfällt, wenn man von Chlornatrium und Schwefelsäure ausgeht, in zwei Teile, die man unterscheidet als Pfanne und Muffel bzw. Kalzinierraum.

a) Die Pfannen sind gewöhnlich aus Gußeisen, in einzelnen Fällen, wenn die Verunreinigung des Sulfats durch Eisen vermieden werden soll — z. B. wenn Sulfat für farbloses Glas gemacht wird —,

aus Blei; also stets aus Metall und für geringe Erwärmung vorgerichtet.

Sie werden mit 750—800 kg Chlornatrium, d. h. denaturiertes Steinsalz, und der für den ganzen Vorgang berechneten Menge Schwefelsäure beschickt. Diese ist etwa 59° Bé stark, also aus Kammersäure durch den ersten Abschnitt des Konzentrationsprozesses mit Leichtigkeit herzustellen.

Mit solcher Säure beginnt die Einwirkung sofort; sie wird durch die Wärme abziehender Heizgase unterstützt.

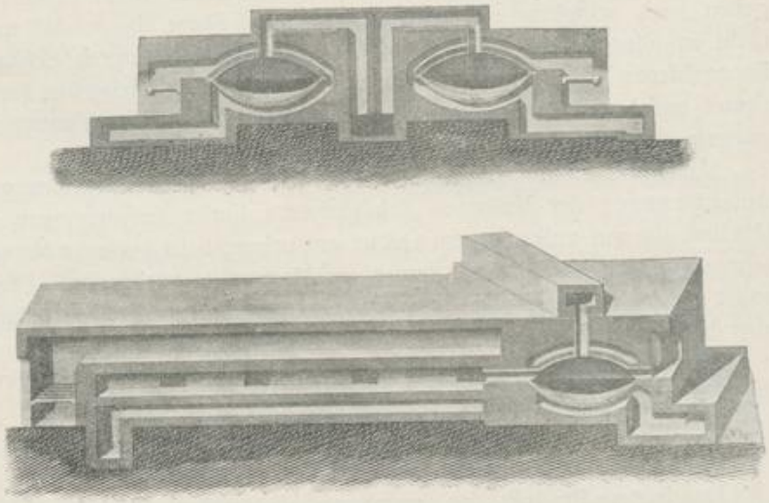

Fig. 21. Pfannen und Kalzinierraum für Salzsäure.

Der Vorgang kommt dadurch nur wenig über den ersten Abschnitt hinaus, höchstens bis zu zwei Drittel des Ganzen. Nach etwa $2^1/_2$ Stunden hat man ein Gemenge trockener Salze, Bisulfat und Chlornatrium, welches übergekrückt wird in den

b) Kalzinierraum. Dies ist eine langgestreckte Muffel, welche geheizt wird. Das Salzgemenge bleibt darin, solange Salzsäure entweicht.

Es werden, da dies nicht lange währt, wenn der Raum heiß ist, täglich etwa acht Chargen gemacht, wobei man fortwährend zwei Ströme von Gas, welches Salzsäure enthält, bekommt. Diese Ströme sind in jeder Beziehung verschieden.

Wenn man täglich 4000 t Chlornatrium verarbeitet, erhält man:

1. etwa 4500 cbm, also wenig, Pfannengase, deren Gehalt zwar stark wechselt, aber durchschnittlich auf 20 % Salzsäure angenommen werden kann, so daß diese leicht von den Bestandteilen der Luft durch Absorption zu trennen sind;

2. etwa 30 000 cbm, also viel, Muffelgase, die nur etwa 2 % Salzsäure und viel Verunreinigungen enthalten, weil bei der höheren Temperatur auch Zersetzungen des Bisulfats eintreten.

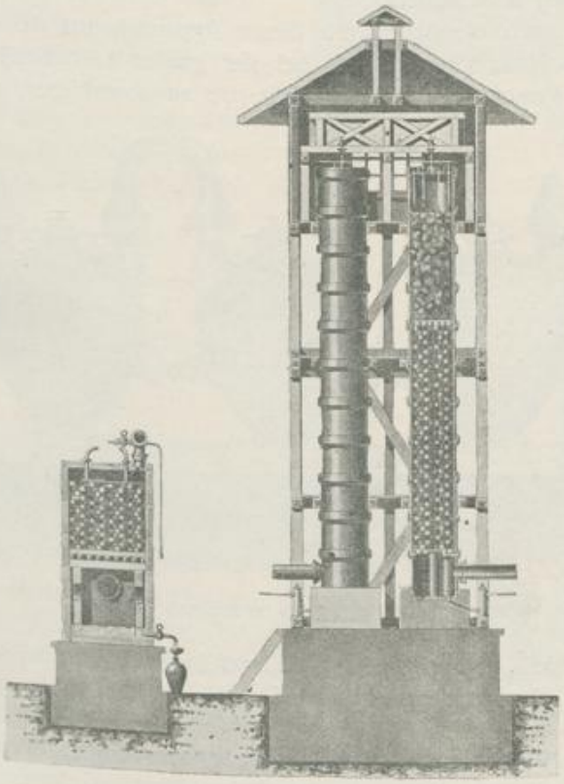

Fig. 22. Turm für Salzsäure.

Je unreiner nun ein Gasstrom ist, um so schwieriger wird die vollständige Absorption eines Bestandteils. Während reine Salzsäure auch bei mangelhafter Berührung gut von Wasser aufgenommen wird, erfolgt dies viel langsamer, wenn Luft beigemengt ist. Schon beim Verhältnis von 2 Salzsäure zu 1 Luft dauert es Stunden.

Also kommt bei Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten zweierlei in Betracht: erstens der Apparat, der, wie früher erläutert

wurde, die nötige Berührung herstellt, und zweitens der Reinheitszustand des zu absorbierenden Gases. Man hütet sich deshalb bei der Salzsäure, die beiden Ströme zu vereinigen. Man würde dann für das Ganze die Schwierigkeit haben, die bei dem letzten Dritteil nicht zu vermeiden ist. Somit ist die Einrichtung weniger einfach, als man denken sollte; es gehören zwei Rohrleitungen und zwei besondere Absorptionsapparate zu jeder Salzsäureentwicklung, entsprechend den Pfannen und Muffeln.

Aber auch die Arbeit mit diesen Apparaten hat viel Erörterung veranlaßt. Natürlich macht es bei der großen Löslichkeit der Salzsäure in Wasser keine Schwierigkeit, sie zu absorbieren, wenn man

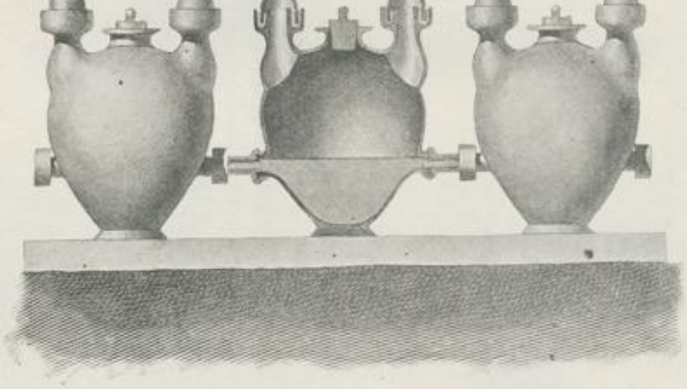

Fig. 23. Krüge für Salzsäure.

Türme aufstellt, die reichlich mit Wasser berieselt werden, so daß die Säure dem Gasstrom entzogen wird.

Die von solchen Türmen abfließende Salzsäure ist aber, der Natur der Sache nach, dünn, und da man dünne Lösungen nur durch kostspieliges Abdampfen verstärken kann, so haben dieselben sehr wenig Wert, oft gar keinen. Aus diesem Grunde sucht man gleich starke Lösungen zu machen, und da wiederum starke Lösungen an der Luft rauchen, d. h. leicht Salzsäure an den Luftstrom abgeben, so führt dies bald dazu, die Vegetation der Umgegend zu schädigen und Klagen hervorzurufen. Infolgedessen wird die Salzsäurekondensation, die bei oberflächlicher Betrachtung einfach zu sein scheint, für denjenigen, der sie befriedigend durchführen soll, recht schwierig.

Der Apparat, dessen man sich bedient, um starke Salzsäure zu machen, hat eine große Anzahl mit Zuleitung und Ableitung versehener Tonkrüge, die unten mit Wasser beschickt sind und durch welche der Gasstrom einen Schlangenweg zu beschreiben genötigt wird, über das Wasser hinstreichend. Eine Reihe solcher Krüge steht mit den Pfannen, die andere mit dem Pfannenraum in Verbindung; anderseits führen sie das Gas zu Absorptionstürmen. Diese Tonkrüge sehen äußerlich wie Woulffesche Flaschen aus, unterscheiden sich aber davon, weil keines der Rohre eintaucht, also dem Grundsatze entsprochen ist, nirgends eine Absperrung zu machen, wie Figur 23 zeigt.

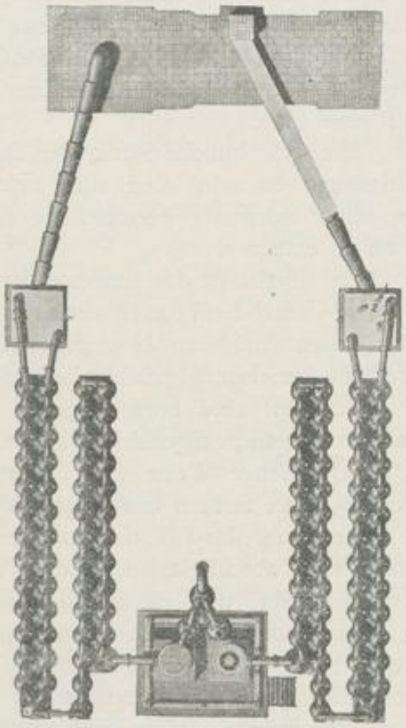

Fig. 24. Absorption der Salzsäure im ganzen.

Die Zusammenstellung vieler Gefäße in dieser Art hat nur den Zweck, dem Gasstrome einen Schlangenweg vorzuschreiben und die Berührung mit dem Wasser wirksamer zu machen.

In solchem Apparat kann man leicht konzentrierte Salzsäure herstellen; man braucht nur den Gasstrom lange genug zuzuleiten und die Säure mit dem Aräometer zu prüfen. Aber wenn sich die Säure dem Sättigungspunkte nähert, wird der Gasstrom nicht mehr von Salzsäure befreit; man darf ihn nicht ohne weiteres entlassen.

Hiernach sind weder die Absorptionstürme noch diese Systeme von Krügen allein genügend. In den Türmen kann man alle Salzsäure absorbieren, indem man ein schwaches Produkt erhält. Das entspricht nicht dem Interesse der Fabrik. In den Tonkrügen kann man starke Salzsäure machen, indem man einen Luftstrom, der noch Salzsäure enthält, am Ende austreten läßt. Das entspricht nicht den berechtigten Forderungen der Nachbarschaft.

Somit ist die erste Folge, daß man beide Apparate miteinander verbindet und ein ziemlich verwickeltes System der Absorption herstellt, wie Figur 24 erkennen läßt.

Man macht dann in den Türmen schwache Salzsäure von etwa 8° Bé mit dem spezifischen Gewicht 1,059 und benutzt diese, um die Krüge zu beschicken, wie es sonst mit Wasser geschehen würde. Natürlich erfolgt auch dies nach dem Prinzip des Gegenstroms. Das Wasser fließt auf die Türme, d. h. an die Stelle, wo der Gasstrom nur noch wenig Salzsäure enthält. Die starke Lösung wird an dem anderen Ende der Reihe von Krügen abgezogen, und dort tritt der Gasstrom ein, der viel enthält, also leicht abgibt.

Auf diese Weise läßt sich allen Anforderungen entsprechen, aber doch nur mit besonderer Aufmerksamkeit, Regelung des Wasserzuflusses usw.

Die gewöhnliche Stärke der Salzsäure ist 20—21° Bé mit 32% Salzsäure. Es wird aber auch solche von 38% verlangt, und diese ist schon schwierig herzustellen, ohne salzsäurehaltiges Gas in die Luft zu entlassen.

Da überhaupt das Interesse der Fabrik eigentlich zu der letzteren als der einfachsten Lösung der Schwierigkeit führt, so hat die Salzsäure den ersten Anlaß zu besonderen Gesetzen, die sich auf chemische Betriebe beziehen, gegeben, wie gleich zu erörtern ist.

Zunächst sind noch folgende neuere Prozesse und damit zusammenhängende Eigentümlichkeiten des Produkts zu erwähnen.

In gleicher Weise wie Chlornatrium wird Chlorkalium durch Schwefelsäure zersetzt und liefert Salzsäure.

Versuche, das Chlorcalcium, mit dessen Bildung der Ammoniaksodaprozeß abschließt, in gleicher Weise zu verwerten, haben keinen Erfolg gehabt, weil die Reaktion in hohem Grade endothermisch ist und eine außerordentlich große Zufuhr von Wärme erfordert. Dagegen läßt sich Chlormagnesium in anderer Weise zerlegen. Dies ist von Wichtigkeit, weil dieses Salz in großer Menge bei der Darstellung von Chlorkalium aus den Staßfurter Salzen entsteht.

Chlormagnesium zersetzt sich in der Hitze nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Chlormagnesium}}{MgCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Magnesia}}{MgO} + \underset{\text{Salzsäure.}}{2\,HCl}$$

Schwierigkeit bietet dabei wesentlich die richtige Ofeneinrichtung. Die Hitze muß allmählich zur Wirkung kommen; man führt also die zu brennende Masse in muffelartigen Räumen den Heizgasen entgegen (unter Umschaufeln). Die Art der Aufnahme der Salzsäure ist dieselbe und bietet die gleiche Schwierigkeit.

Die Beschaffenheit derselben aber hat Vorzüge vor der mittelst Schwefelsäure hergestellten; sie ist frei von Arsen- und anderen Ver-

bindungen, welche in der letzteren fast immer vorkommen. Die letztere erhält in der Regel Chlor, Schwefeldioxyd, Schwefelsäure, Chlornatrium, Natriumsulfat, Arsenverbindnngen, zuweilen auch Selen.

Zur Reinigung wird destilliert, und zwar so, daß man das erste Destillat, welches Chlor und Schwefeldioxyd enthält, beseitigt und einen Rückstand in der Retorte läßt, also nur den mittleren Teil als Salzsäure aufnimmt.

Anwendungen. Die Salzsäure dient zur Herstellung von Chlor und Chlorkalk, sofern diese nicht durch elektrolytische Prozesse gewonnen werden; außerdem zum Beizen und für metallurgische Prozesse; ferner für Metallchloride, sowie für Salmiak, salzsaures Anilin und andere Produkte der Teefarbenfabrikation. Dazu kommen zahllose Anwendungen in kleinerem Maßstabe.

Der Einfluß der Salzsäure auf die Umgebung der Fabriken hat zur Regelung des Verhältnisses „chemischer Fabriken" zu ihrer Nachbarschaft wesentlich beigetragen. Der Betrieb der Salzsäurefabrikation hat in früherer Zeit, besonders in England, eine Wirkung auf die Umgebung ausgeübt, wie die Schwefelgewinnung in Sizilien.

Da es bei stark entwickeltem Sulfatbetriebe im Interesse der Fabriken lag, Salzsäure durch den Schornstein zu entlassen, und diese Salzsäure die Eigentümlichkeit hat, Nebel zu bilden, um schließlich in Gestalt feiner Tröpfchen wieder zu Boden zu fallen, so ergab sich im Laufe der Jahre ein derartiger Einfluß auf die Vegetation der Umgebung, daß z. B. die Gegend zwischen Manchester und Leeds, wo die Salzsäurefabrikation in größtem Umfange stattfindet, mit Recht die Bezeichnung „black country" erhielt; die Bäume wurden schwarz, weil die Vegetation erstarb.

Auch das Entlassen dünner Salzsäure in die Flüsse machte sich so bemerklich, daß schließlich das öffentliche Interesse eine Regelung der Sache verlangte, nachdem beispielsweise festgestellt war, daß eine einzige große Fabrik jährlich etwa eine Million Kilogramm Salzsäure in der einen oder anderen Weise in die Luft oder in die Bäche entließ.

Da man in England solchen Dingen gegenüber nicht so resigniert ist wie in Sizilien, so kam 1863 der „alcali act" zustande, ein Gesetz, welches sich auf die „alcali works", d. h. die Fabriken, in welchen Alkalien und zugleich Salzsäure gemacht werden, bezieht. Es schreibt vor, daß alle Fabriken, welche Salzsäure entwickeln, wenigstens 95% der Säure absorbieren und zurückbehalten müssen, während sie höchstens 5 % entlassen dürfen.

Daran mußte sich eine besondere Kontrolle anschließen, und es

folgten, da dieses Gesetz nur auf Salzsäure paßt, eine Reihe Spezialvorschriften ähnlicher Art.

England ist mit der Regelung dieser Fragen vorangegangen und hat gezeigt, daß es Mittel gibt, das öffentliche Interesse mit dem Betriebe chemischer Fabriken in Einklang zu bringen. Dabei darf man natürlich nicht Unmögliches verlangen; in diesem Falle nicht 100, sondern 95 % usw.

In anderen Staaten hat man vorgezogen, diese Verhältnisse in allgemeinerer Weise zu regeln. So gibt es in Frankreich eine allgemeine Verordnung über „établissements nuisibles et dangereux", und bei uns findet der § 16 der Reichs-Gewerbeordnung vom 20. Juni 1869 (vom Norddeutschen Bunde übertragen) auf alle „chemischen Fabriken" Anwendung.

Dadurch ist bestimmt, daß die chemischen Fabriken besonderer Genehmigung bedürfen, ehe sie in Betrieb kommen. Bei dieser von seiten der Regierung erfolgenden Genehmigung wird im einzelnen vorgeschrieben, was bezüglich der Salzsäure oder irgendeiner anderen Fabrikation, die der Umgegend lästig werden kann, zu geschehen hat.

Man findet, daß schließlich alle derartigen Übelstände zu beseitigen sind; allerdings ist es häufig erforderlich, die geeigneten Maßnahmen, die nicht immer im Interesse der Fabriken liegen, zu verlangen. Daher haben unsere chemischen Fabriken gewisse Genehmigungsbedingungen.

Diese sind nach Lage der Sache und der Örtlichkeit festgestellt und geben genau an, was mit Rücksicht auf die Nachbarschaft zu geschehen hat, z. B. also, wie die Kondensation der Salzsäure zu leiten ist.

Die Feststellung und Kontrolle der Bedingungen erfolgt durch Sachverständige, in besonderen schwierigen Fällen und bei Beschwerden durch höhere Instanz.

Jetzt macht die Salzsäure nicht mehr so viel Schwierigkeit wie früher, weil das Chlor zum großen Teil auf elektrolytischem Wege aus Chloralkalien gewonnen wird. Dagegen kommen immer neue Betriebe hinzu.

Die Versendung der Salzsäure wird natürlich vermieden, wenn sie nicht nötig ist, weil hierzu immer Glas- oder Tongefäße erforderlich sind. Eiserne Gefäße, in denen man Schwefelsäure versendet, werden von Salzsäure zu stark angegriffen.

Die Fabrikation der Salzsäure gibt die Regeln für die Darstellung anderer Wasserstoffsäuren an die Hand. Das hier Gesagte gilt also *mutatis mutandis* für Bromwasserstoff, Fluorwasserstoff usw. Natürlich kommen jedesmal *mutanda* in Betracht.

Jetzt z. B. wird Fluorwasserstoff aus Fluorcalcium und Schwefelsäure gemacht — nicht in dem Umfange wie Salzsäure, aber doch in größerem Betriebe. Man braucht erstens die Säure wegen ihrer Wirkung auf Kieselsäure, also zum Entkieseln des Rohrs, welches für Stuhlgeflecht dient. So sollen z. B. in einem einzigen Jahre 400 000 kg Flußsäure verbraucht worden sein, um Stuhlrohr von den Sundainseln geschmeidiger, weniger brüchig zu machen. Flußsäure wird ferner in erheblichen Mengen zum Ätzen des Glases benutzt. Auch wird Fluorchrom und Fluorantimon hergestellt, beides Präparate, die in der Färberei Anwendung finden.

Fluorwasserstoff tritt übrigens auch als Nebenprodukt auf, sowohl bei der Verarbeitung von Phosphoriten, als bei Darstellung einzelner Glassorten. Oft ergibt sich dabei die Notwendigkeit, das Gas zu absorbieren.

Wenn sich solche Aufgabe stellt, so findet sich dafür das Schema im Betriebe der Salzsäurefabrikation. Die etwaigen Veränderungen ergeben sich aus den Eigenschaften des neuen Präparates.

Fluorwasserstoff ist giftig; um so mehr kommen alle die Einrichtungen in Betracht, welche das Entweichen von Dämpfen und Ablassen dünner Lösungen betreffen.

Die Bedingungen, die für den Betrieb einer Fluorwasserstoffabrik zu stellen sind, werden naturgemäß strenger als die für Chlorwasserstoff üblichen. Sie sind ebenso abhängig von den Eigenschaften der Substanz, wie alles übrige.

Die Herstellung von Chlor, Chlorkalk und Chloralkalien, die sehr großem Bedarf zu entsprechen hat, ist nun an Salzsäure anzuschließen, jedoch mit der Bemerkung, daß Salzsäure nicht das einzige Ausgangsmaterial ist. In vielen Fällen greift man auf Chlornatrium zurück, und besonders zieht man Chlorkalium mit heran, so daß später darauf zurückzukommen ist.

Chlor (Cl = 35,37).

Eigenschaften. Chlor ist ein gelblichgrünes Gas mit dem spezifischen Gewicht 2,45 und erstickender Wirkung. Es wird durch starke Kälte oder erhöhten Druck zu einer gelblichen, beweglichen Flüssigkeit verdichtet, und zwar:

bei — 35° unter Atmosphärendruck,
„ 0° durch 6 Atmosphären,
„ + 12,5° durch 8,5 Atmosphären usw.

Das flüssige Chlor siedet bei — 33,6°.