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°.

Unter gewöhnlichen Verhältnissen greift Chlor fast alle anorganischen und organischen Stoffe an; jedoch nur, weil gewöhnlich Wasser zugegen ist. Die Wirkung trocknen Chlors beschränkt sich auf eine geringere Zahl von Fällen. Es substituiert wohl Wasserstoff organischer Stoffe und übt dadurch seinen Einfluß aus; aber es greift Metalle nur in bestimmten Fällen an und „oxydiert" als solches nicht.

Das Eisen z. B. ist gegen vollkommen trockenes Chlor so beständig, daß man letzteres in eisernen Behältern verflüssigen und aufbewahren kann.

Die gewöhnliche, bei fast allen Metallen beobachtete Wirkung kommt durch naszierenden Sauerstoff zustande, weil in der Kälte Chlor mit Wasser in Wechselwirkung tritt:

$$\underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Sauerstoff}}{O} + \underset{\text{Salzsäure.}}{2\,HCl}$$

Ein Beispiel dafür bietet das Verhalten organischer Farbstoffe, welche als solche durch trocknes Chlor nicht verändert werden; sie werden gebleicht, wenn man Wasser zubringt.

In augenfälliger Weise ist diese Wirkung durch Wasser bedingt. Außer dem naszierenden Sauerstoff kommt dabei auch Salzsäure zur Wirkung. Diese erstreckt sich auf die meisten organischen Farbstoffe, z. B. auch auf Indigo. Dabei wird man an die Bleichwirkung des Schwefeldioxyds, die als eine schonende und häufig wieder aufzuhebende erkannt wurde, erinnert.

Von der Wirkung des Chlors ist zu sagen, daß sie stark und endgültig ist. Obwohl es viele Mittel gibt, welche dem Chlor entgegenwirken, sogenanntes Antichlor, so wird durch deren Anwendung die durch Chlor zerstörte Farbe doch nicht wieder hervorgerufen.

Das Chlor als Bleichmittel ist also von dem Schwefeldioxyd wohl zu unterscheiden, erstens dem Wesen nach: es oxydiert, während Schwefeldioxyd reduziert, und zweitens im Erfolg, wie die Versuche der Wiederherstellung der Farbe stets ergeben.

Es ist also nicht wunderbar, daß es auch Stoffe gibt, welche durch die Einwirkung des Chlors gefärbt werden, weil die Oxydation diesen Erfolg hat. Weiße Seide, weiße Federn werden gelblich und unschön; die meisten tierischen Stoffe werden in dieser Weise durch die Einwirkung des Chlors und des Wassers, die immer die Einwirkung von Salzsäure und Sauerstoff zugleich bedeuten, verändert.

Dagegen widersteht dieser etwas verwickelten Einwirkung, soweit es eben erforderlich ist, die Zellulose. Deshalb bleicht man Papierstoff, entfärbt man Leinen, Baumwolle usw. mit Chlor — kurz, das letztere ist ein allgemein bekanntes und vortreffliches Bleichmittel für

viele Rohstoffe; nur muß die im ganzen stark eingreifende Wirkung nicht übertrieben werden. Wie nun die animalischen Stoffe angegriffen werden, so stört das Chlor auch pflanzliches und tierisches Leben. Die Organismen werden um so eher zerstört, je kleiner sie sind. Daher „desinfiziert" man mit Chlor, indem man Pilze und Bazillen zerstört, also Fäulnisprozesse unterbricht.

Die Löslichkeit im Wasser ist gering:

1 Volumen Wasser löst bei 10°: 5,5 Volumina Chlor
1 „ „ „ „ 20°: 2 „ „

also kaum etwas im Vergleich mit Salzsäure.

Von dieser Lösung kann man auch deshalb nicht viel Gebrauch machen, weil allmählich die obige Wirkung des Chlors auf Wasser Platz greift und daher alte Lösungen überhaupt nicht mehr wirken.

Jedoch verbindet sich das Chlor mit Kalk und Alkalien zu Verbindungen, welche leicht wieder Chlor abgeben und deshalb überall zur Verwendung gebracht werden können. Diese bilden bis jetzt die beste Verwendungsform, da der allgemeinen Benutzung flüssigen Chlors noch Bedenken entgegenstehen. Die wichtigste dieser Verbindungen ist die durch direkte Aufnahme des Chlors durch Kalk entstehende, der Chlorkalk.

Die Darstellung des Chlors schließt daher gewöhnlich mit Aufnahme des Gases durch Kalk ab. Dieser Hinweis möge hier genügen; die Eigenschaften der entstehenden Produkte folgen an geeigneter Stelle.

Die Chlordarstellung aus Salzsäure wäre sehr einfach, wenn man Sauerstoff anwenden könnte. Dieser liefert beim Erhitzen mit Kontaktsubstanzen leicht Chlor, und zwar braucht man nur 22 Teile Sauerstoff zur Zersetzung von 100 Teilen Salzsäure entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{Salzsäure}}{2\,HCl} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

welche wieder zeigt, daß solche Vorgänge der Umkehr fähig, also sehr von den Umständen abhängig sind.

Wir hatten ja eben das Umgekehrte:

$$\underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Sauerstoff}}{O} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{2\,HCl}$$

Den in hoher Temperatur stattfindenden Vorgang der Chlorbildung mit Hilfe von Luft möglich gemacht zu haben, ist das Verdienst von H. Deacon; dazu gehört eine geeignete Kontaktsubstanz und starke Erwärmung.

Die Substanz, welche in diesem Falle die Vermittlerrolle spielt, ist ein Kupfersalz. Wenn man ihre Rolle vergleicht mit derjenigen des

Platinasbests und der Salpetersäure bei der Schwefelsäuredarstellung, so tritt mehr Ähnlichkeit mit dem Verhalten der Salpetersäure hervor: auch das Kupfersalz wird verändert und regeneriert. Zu der Regeneration gehört in diesem Falle Luft und Salzsäure.

Die wesentlichen Veränderungen sind: Abgabe von Chlor aus Kupferchlorid beim Erhitzen und Wiederherstellung des Chlorids aus der niederen Chlorstufe, etwa wie folgt:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Kupferchlorid}}{2\,CuCl_2} = \underset{\text{Kupferchlorür}}{Cu_2Cl_2} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2}$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Kupferchlorür}}{Cu_2Cl_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Kupferoxychlorid}}{Cu_2OCl_2}$$

$$\text{III.}\quad \underset{\text{Kupferoxychlorid}}{Cu_2OCl_2} + \underset{\text{Salzsäure}}{2\,HCl} = \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kupferchlorid.}}{2\,CuCl_2}$$

Da nun Luft und Salzsäure, beides Stoffe, welche für die Wiederherstellung des Kupfersalzes erforderlich sind, das Gemenge bilden, welches den Sulfatöfen entströmt, so fragt es sich, ob man diese Gase gleich benutzen, also die Schwierigkeit der Salzsäureabsorption umgehen kann, wenn man diese für Chlor verwenden will. Die Erfahrung hat gelehrt, daß die von der Pfanne kommenden Gase zu benutzen sind, wenn man gewisse, gleich anzugebende Einrichtungen trifft. Die von dem Kalzinierraum kommenden Gase lassen sich aber nicht verwenden. Der Reinheitsgrad entscheidet also auch hier; die beiden Ströme der Salzsäureentwicklung können auch für diesen Zweck nicht vereinigt werden. Die aus dem Kalzinierprozeß hervorgehenden Nebenstoffe stören die Wirkung der Kontaktsubstanz auch hier. Diese wirkt zwar nicht wie das feinverteilte Platin in dem Anhydridverfahren, so daß der Staub, die bloße Wirkung fester Körper in dem Gasstrome, eine Störung veranlaßt.

Aber der Salzsäurestrom, der von den Kalzinierapparaten kommt, enthält, wie erwähnt, Schwefeldioxyd und Schwefelsäure, welche natürlich auf das Kupfersalz einwirken. Dies findet um so leichter statt, als auch das Kupfersalz, um richtig zu wirken, fein verteilt, d. h. auf porösem Ton angebracht ist — in einer noch näher anzugebenden Weise. Also wird die Schwierigkeit der Absorption der Salzsäure durch diese Benutzung nicht beseitigt.

Auch die Verarbeitung der Pfannengase erfordert besondere Einrichtungen, um die Reaktion möglichst weit zu bringen. Auch diese wird niemals ganz zu Ende geführt; also hat man überschüssige Salzsäure aus dem Chlor zu entfernen und dabei Wasser anzuwenden, somit das Chlor feucht zu machen.

Im ganzen verläuft die Sache wie folgt. Man mischt dem von den Pfannen kommenden Salzsäurestrom mehr Luft zu, um die Reaktion

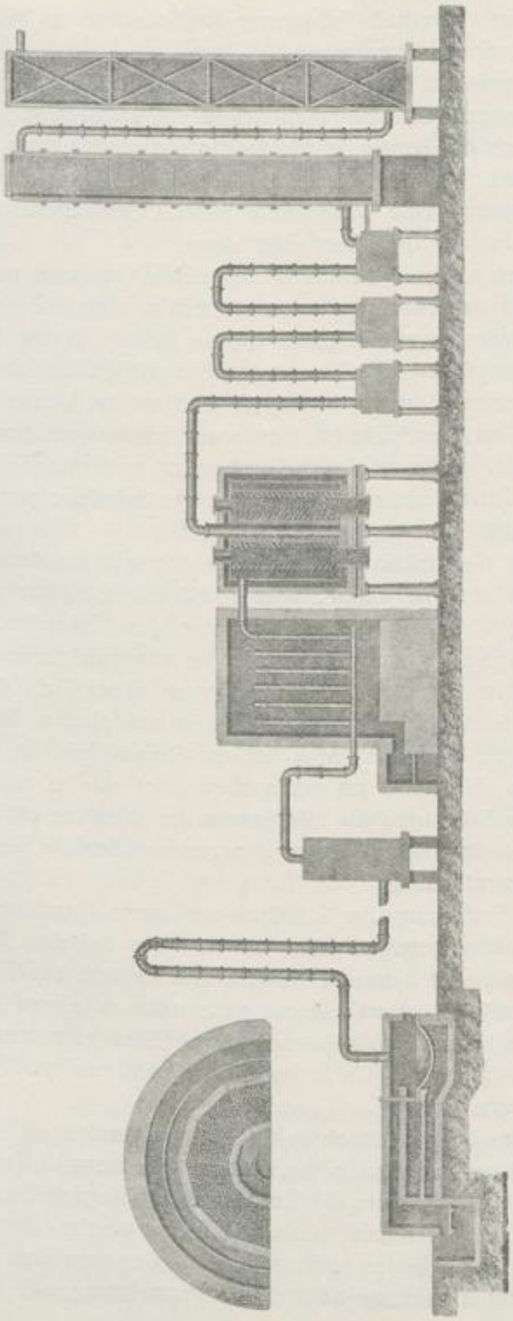

Fig. 25. Deaconapparat für Chlor

zu ermöglichen. Deshalb ist immer die Salzsäure zu bestimmen und danach der Luftzutrittt zu regeln.

Dieser gemischte Strom ist jedoch für die Reaktion zu feucht. Man muß ihm also zunächst die Hauptmenge des Wassers entziehen, indem man ihn durch ein langes, aufsteigendes Rohr und dann durch einen Koksturm leitet. In dem letzteren findet keine Berieselung statt; die Koks bewirken nur eine Verdichtung durch Oberflächenanziehung, also Trocknung ohne Chlorcalcium oder dergl.

Der durch solche Behandlung abgekühlte Gasstrom muß nunmehr auf etwa 400° vorgewärmt werden und tritt zu diesem Zwecke in einen Apparat, der aus mehreren erhitzten Röhren besteht, in den „Vorwärmer".

Erst dann folgt der Zersetzungsapparat. Es ist ein Turm von großem Querschnitt, der mit imprägnierten Brocken, kleinen Röhren oder Kugeln aus Ton, beschickt ist, und zwar tränkt man gewöhnlich mit einem Gemisch von zwei Teilen Kupfersulfat und drei Teilen Natriumsulfat, woraus dann unter dem Einflusse der Salzsäure poröses Kupferchlorid entsteht.

Nachdem die Reaktion stattgefunden hat, tritt aus dem Apparat ein Gasstrom aus, welcher Chlor, Wasser, Stickstoff, Sauerstoff und Salzsäure enthält, d. h. man hat neben Chlor den Überschuß der angewendeten Reagentien und Bestandteile der atmosphärischen Luft.

So ist es meistens bei den Vorgängen dieser Art; die gegebene Gleichung drückt wohl den Hauptvorgang aus, aber es ist immer mit Nebenstoffen zu rechnen. Man hat ein Rohprodukt und muß sich fragen, ob es als solches zu gebrauchen, oder wie es zu reinigen ist.

In diesem Falle muß für alle Zwecke die Salzsäure entfernt werden für die meisten auch das Wasser; dagegen schaden die Bestandteile der Luft nicht wesentlich.

Daß die Entfernung der Salzsäure aus einem Gasstrom nicht leicht ist, wurde schon gezeigt. Man braucht also bei dem Deacon'schen Verfahren immer den ziemlich verwickelten Apparat der Kondensation. Dabei wird natürlich der Gasstrom ganz naß; es eignet sich deshalb das Verfahren hauptsächlich, wenn nasses Chlor gebraucht wird.

Muß man trocknes Chlor haben, so sind andere Verfahren der Darstellung vorzuziehen.

Noch zum Deaconbetrieb gehört das Folgende.

Die Reaktion vollzieht sich zwischen den Bestandteilen eines Gasstromes und festen Stoffen; die Luft wirkt auf Kupferchlorür, die Salzsäure auf Kupferoxychlorid, welches immer wieder daraus entsteht. Diese festen Stoffe befinden sich an fester Stelle; man kann nicht durch Bewegung oder Verteilung oder durch Vermehrung, wie bei Salpeter-

säure zum Verlaufe der Reaktion beitragen, sondern muß dem Vorgange die nötige Zeit lassen. Dies führt von neuem auf das bei Schwefelsäure erwähnte Bedürfnis, die Geschwindigkeit des Gasstroms zu beurteilen bzw. zu messen. (Vgl. Seite 68.) Die Messung ist in vielen Fällen von Bedeutung; denn man kommt zu mangelhaften Ergebnissen, wenn man den Gasstrom zu schnell durch die Apparate führt, und es kann die Umkehr der Reaktion eintreten, wenn man ihn zu lange darin beläßt.

Für die Herstellung trocknen Chlors, d. h. für den Hauptbetrieb, kann nach dieser Klarstellung seiner Schwächen der Deacon-Prozeß nicht Befriedigendes leisten. Es wird, wie schon angeführt, in großem Maßstabe durch Elektrolyse der Chloralkalien gewonnen, wie später zu zeigen ist.

Hier kommt zunächst noch die an Salzsäure anknüpfende Methode, welche nicht Sauerstoff oder Luft, sondern feste Stoffe als Oxydationsmittel benutzt, in Betracht. Diese festen Stoffe sind die höheren Oxyde des Mangans, und man pflegt dies einfach zu bezeichnen durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Manganhyperoxyd}}{MnO_2} + \underset{\text{Salzsäure}}{4\,HCl} = \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Manganchlorür}}{MnCl_2} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H_2O}$$

Dabei ist zu bemerken, daß außer Manganhyperoxyd auch andere Oxyde des Mangans, und zwar meistens solche, die ein geringeres Oxydationsvermögen haben, benutzt werden.

Alle heißen „Braunstein". Dies ist ein Sammelbegriff für folgende Erze:

a) Pyrolusit (von πῦρ und λούω, weil er eisenhaltiges Glas im Feuer entfärbt) ist Manganhyperoxyd, MnO_2; er kristallisiert rhombisch, führt zu obiger Gleichung und enthält das Maximum von Sauerstoff, 37,2 %, an Mangan gebunden.

Ein Erz, welches der Formel MnO_2 entspricht, entwickelt nach der gegebenen Gleichung die Hälfte des in Form von Salzsäure zugeführten Chlors, während die andere Hälfte an Mangan gebunden wird. In welchem Maße sich diese Menge verringert, zeigt sich gleich bei dem folgenden Erz.

b) Braunit heißt auch Braunstein, entspricht aber der Formel Mn_2O_3 und enthält demgemäß nur 30,8 % an Mangan gebundenen Sauerstoff. Die Gleichung, die für die Chlorentwicklung maßgebend ist, zeigt, daß statt der Hälfte nur $^1/_3$ des Chlors der Salzsäure frei wird. Man hat:

$$\underset{\text{Braunit}}{Mn_2O_3} + \underset{\text{Salzsäure}}{6\,HCl} = \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Manganchlorür}}{2\,MnCl_2} + \underset{\text{Wasser.}}{3\,H_2O}$$

So ist es mit allen hierbei verwendbaren Erzen. Die Menge des entwickelten Chlors hängt ab von der Menge des an Mangan gebundenen Sauerstoffs. Also folgen minderwertige Oxyde, z. B.:

c) Hausmannit, Mn_3O_4 mit 28,3 % Sauerstoff, gibt noch geringere Ausbeute (ein Viertel);

d) Manganit, $Mn_2O_3 + 2\,H_2O$, Graubraunstein, enthält nur 28 % „wirksamen" Sauerstoffs;

e) außerdem kommen Erze der Formel $RMnO_3$, z. B. Psilomelan, zur Anwendung:

$$RMnO_3 + 6\,HCl = Cl_2 + MnCl_2 + RCl_2 + 3\,H_2O.$$

Den Wert aller dieser Braunstein genannten Erze bezieht man auf das beste Erz, das Manganhyperoxyd, indem man sagt z. B.: Braunstein von 60 % Hyperoxyd, d. i. ein Manganerz, von dem 100 kg so viel Chlor entwickeln wie 60 kg Manganhyperoxyd. (Über die Art der Bestimmung siehe bei Chlorometrie.)

Natürlich enthalten alle Erze Nebenbestandteile, so daß sich die Menge des zu erwartenden Chlors auch dadurch vermindert. Die gewöhnlich angeführte, erste Gleichung gibt also nur an, wie der Vorgang sein könnte, aber nicht, wie er in Rechnung zu stellen ist. Sobald man rechnet, ergeben sich geringere Mengen von Chlor.

Über das Vorkommen dieser Erze sei folgendes bemerkt: Wir fördern in Deutschland jährlich etwa 70 000 Tonnen, können aber den Bedarf damit nicht befriedigen.

Daher beziehen wir und andere Industrieländer Braunstein auf weiten Wegen. Besonders liefert ein reiches Lager in Spanien seit Jahren große Mengen Braunstein, das von Huelva zwischen Sevilla und dem Hafen Cadiz. In neuerer Zeit kommt auch viel vom Kaukasus, also von weniger bestimmten Stellen in Rußland, und sogar aus Japan. Der erste Vorzug der Arbeit mit Braunstein ist, daß die Chlorentwicklung bei sehr geringer Temperaturerhöhung gut verläuft, während die Entwicklung nach H. Deacon etwa 400° erfordert. Die Einwirkung geeigneter Manganerze beginnt bei gewöhnlicher Temperatur und geht so etwa zwölf Stunden weiter. Dann läßt man Dampf zu; die Temperatur wird allmählich um je 12° gesteigert und im ganzen nur bis zu 90°, so daß nicht viel Wasser verdampft.

Der erste Unterschied entspricht demjenigen, der bei Schwefelsäure zwischen dem Kontaktverfahren und dem Bleikammerprozeß besteht. Man sieht also, daß bei den auf dem Papier sehr einfach erscheinenden Vorgängen immer zu prüfen ist, welche Temperatur und welche sonstigen Bedingungen ihre Ausführungen in der Praxis nötig machen. Bei der Chlordarstellung kommt noch etwas hinzu.

Der zweite Vorzug ist, daß die Apparate für solchen Betrieb sehr einfach herzustellen sind, namentlich für kleinere Betriebe, wenn man einen Braunstein hat, der sich vollständig auflöst. Man hat Tongefäße oder Kasten aus Sandsteinplatten, durch Teer verkittet, die von innen oder außen durch Dampf erwärmt werden und Abflußrohre für die „Lauge" haben.

Wenn der Braunstein dagegen feste Stücke zurückläßt, so hat man Tongefäße mit Einsätzen, die herausgenommen werden, wie die Figur 26 erkennen läßt, oder Kasten, in denen man derartige feste Rückstände auf rostartigen, aus Stäben gebildeten Unterlagen oder auf siebartigen

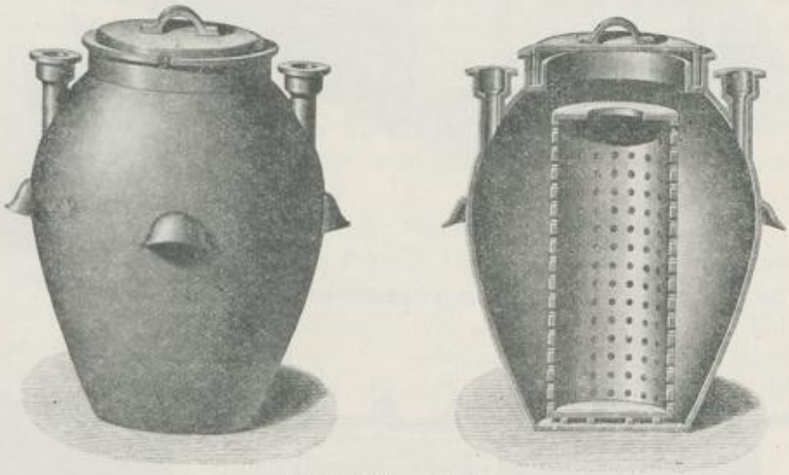

Fig. 26. Chlorentwickler.

Einsätzen zurückbehält. Diese Einsätze werden je nach Bedarf entnommen, während die Flüssigkeit regelmäßig entzogen wird.

Das mit Hilfe starker Salzsäure entwickelte Chlorgas ist natürlich etwas feucht, jedoch nicht so, daß die Benutzung, d. h. Aufnahme durch Kalk, gestört würde. Nur für besondere Fälle ist ein Gefäß eingeschaltet, in welchem sich mitgerissene Flüssigkeit oder Wasser absetzen kann.

Die Chlorkalkdarstellung schließt sich demnach unmittelbar an die Entwicklung des Chlors an, und zwar hat man einfache Kalkbehälter zur Aufnahme des Chlors, d. h. Kästen mit mehreren Schichten von Kalk, wie die Figur 27 zeigt.

Auf 3—4 qm Oberfläche rechnet man je 50 kg Calciumhydroxyd.

Die Temperatur darf in diesen Kästen nicht über 25° steigen, weil sonst Calciumchlorat gebildet wird. Deshalb findet während der

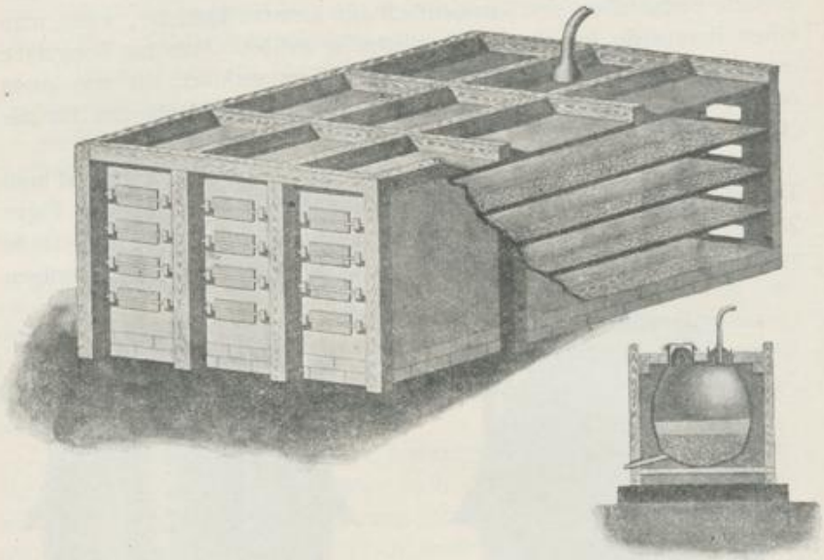

Fig. 27. Chlorkalkdarstellung.

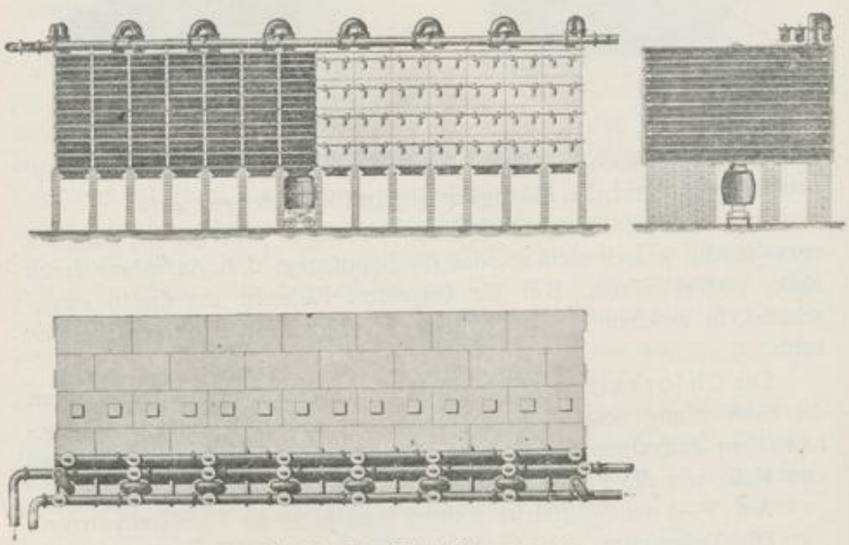

Fig. 28 u. 29. Chlorkalkkammersystem.

ersten 18—20 Stunden sehr langsame, während der weiteren 12 bis 10 Stunden schnellere Zuleitung statt, was mittelst Anemometers kontrolliert wird.

In 30 Stunden werden dann aus 137 kg Kalk etwa 200 kg Chlorkalk.

Bei großem Betrieb verbindet man zweckmäßig mehrere Kammern, so daß der Strom alle durchstreicht und nach bestimmter Ordnung gewechselt wird; das ist „Gegenstrom"-System. Beispielsweise hat man zwölf Kammern, sämtlich mit Horden, die mit Kalk belegt und mit passenden Öffnungen versehen sind, durch welche das Chlor eintritt und der fertige Chlorkalk entnommen werden kann. Fertig wird der Chlorkalk zuerst in der Kammer, welche den frischen Chlorstrom aufnimmt. Diese wird alsdann mit Kalk neubeschickt und tritt an das Ende der Kammerreihe, was durch passende Anstellung und Abstellung der Hähne bewirkt wird; der frische Kalk läßt kein Chlor ungebunden entweichen. In weiterer Folge wird die Kammer fertig, die zuerst Nr. 2 war usw.

Solche Anordnung zeigen die Figuren 28 u. 29.

Natürlich läßt sich das Prinzip des Gegenstroms auch in einer einzelnen, großen Chlorkalkkammer zur Anwendung bringen. Dann hat man viele Etagen übereinander, die abwechselnd rechts und links an die Wand treten und an der anderen Seite freien Raum lassen. Das Chlor tritt von unten ein, der Kalk von oben in der Weise, daß man regelmäßig von einer Platte zur anderen überschaufelt und schließlich unten abzieht.

Man befolgt das Prinzip, daß man nie die ganze Kammer ausräumt, sondern immer nur von der untersten Platte Chlorkalk entnimmt und von den oberen Platten nachschiebt.

Aus dem Verfahren mit Braunstein geht die „Chlormanganlauge" in großen Mengen hervor, eine Flüssigkeit, die stark sauer reagiert und deshalb leicht Übelstände hervorruft, wenn man sie einfach abläßt; die insofern Wert hat, als sie die ganze Menge des Mangans, welches für diesen Zweck beschafft wurde, enthält. Beide Umstände haben darauf hingedrängt, diese Laugen zu verarbeiten, und daraus ergab sich die

Regeneration des Braunsteins.

Die Vorgänge, welche die Regeneration ermöglichen, sind Ausfällen und Oxydieren von Manganoxydul. Da die Chlormanganlauge als wesentlichen Bestandteil Manganchlorür enthält, so liefert sie beim Ausfällen mit Kalk einen weißen Niederschlag: Manganoxydulhydrat,

MnO_2H_2. Der weiße Niederschlag wird alsbald braun, wenn man Luft zuleitet. Die Oxydation nimmt den Verlauf, welchen die Gleichung:

$$\underset{\text{Manganoxydulhydrat}}{MnO_2H_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Manganhyperoxyd}}{MnO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

andeutet, geht aber unter gewöhnlichen Verhältnissen durchaus nicht so weit.

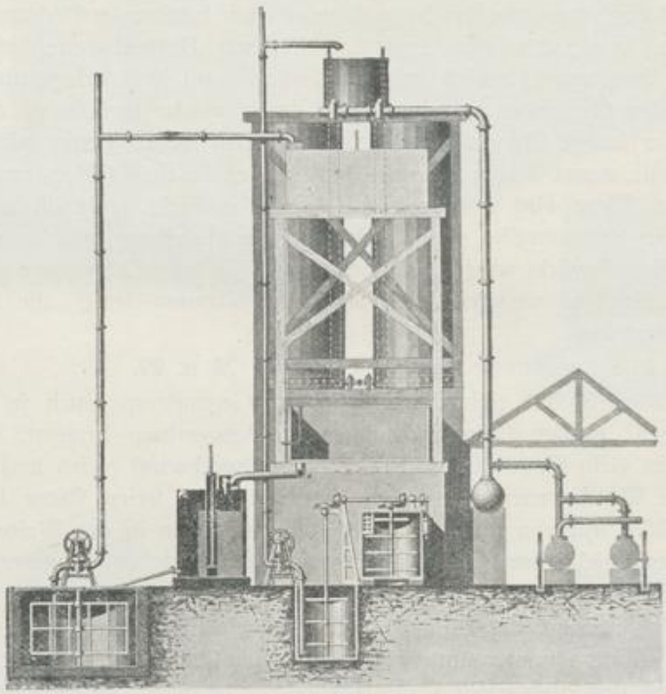

Fig. 30. Weldonapparat.

Das Wesentliche liegt in der Herstellung günstiger Bedingungen. Bei Gegenwart von Alkali stellt sich heraus, daß der Niederschlag, wenn auch nicht zu Manganhyperoxyd, so doch genügend hoch, d. h. bis zu brauchbarem „Braunstein", zu oxydieren ist, und zwar bei mäßiger Temperatur, wenn man die Luft unter stärkerem Druck zur Wirkung bringt. Die sonst erforderliche Erhitzung wird also gewissermaßen ersetzt durch Druck; dies ist von allgemeinerer Bedeutung, wie noch mehrfach hervortreten wird.

Das sogenannte Weldon'sche Verfahren ist folgendes.

Die von den Chlorentwicklern kommende Manganlauge wird in Gefäße abgelassen, die mit Rührvorrichtung versehen sind. Dort setzt

man zunächst feinverteiltes Calciumkarbonat zu, um die freie Säure abzustumpfen und gleichzeitig etwa beigemengtes Eisensalz als Oxyd auszufällen.

Dann wird die Lauge in hochstehende Gefäße aufgepumpt, in denen sie alle suspendierten Stoffe absetzt, und von dort, völlig klar und neutral, in die Oxydationstürme geleitet. Diese Türme sind 6,61 m hoch und haben Dampf- und Luftzuleitung ganz unten am Boden.

Nachdem man die Lauge auf 55—75° erwärmt hat, läßt man von oben Kalkmilch zufließen, so daß alles Mangan ausgefällt wird, und preßt gleichzeitig durch starke Gebläsemaschinen die Luft durch die ganze Masse, bis diese schwarz erscheint. Man braucht für jedes Kilogramm zu erzeugenden Manganhyperoxyds 3,96 cbm Luft, also für 1250 kg 5000 cbm, was bei Anwendung einer Luftpumpe von 35 Pferdekräften fünf Stunden in Anspruch nimmt. Man ersetzt also durch den der Luft gegebenen Druck die sonst erforderliche Glühtemperatur bzw. das stärker wirkende Oxydationsmittel (Chlor). Der erforderliche Apparat ist durch Figur 30 wiedergegeben.

Da der zum Ausfällen benutzte Kalk mit in die Verbindung eintritt, so erhält man eine Art von Psilomelan, in besonders günstigen Fällen der Formel Mn_2O_5Ca entsprechend. In den meisten Fällen entspricht der sogenannte Weldonschlamm, der als feinverteilte Masse sofort wieder zur Chlorentwicklung benutzt wird, der Formel Mn_2O_4Ca, d. h. er enthält weniger an Mangan gebundenen Sauerstoff.

Statt des Kalks können Alkalien angewendet werden; doch liegt darin kein Vorteil.

Für jeden Weldonschlamm läßt sich nach Maßgabe des bei Braunstein Angegebenen leicht die Gleichung für die Chlorausbeute aufstellen. Zum Beispiel hat man:

$$\underset{\text{Weldonschlamm}}{Mn_2CaO_4} + \underset{\text{Salzsäure}}{8\,HCl} = \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Manganchlorür}}{2\,MnCl_2} + \underset{\text{Calciumchlorid}}{CaCl_2} + \underset{\text{Wasser.}}{4\,H_2O}$$

Man braucht also acht Moleküle Salzsäure für ein Molekül Chlor und erhält wieder Manganchlorür, welches nochmals zu regenerieren wäre, wenn nicht der Erfolg nun zu gering würde.

Trotz der ersten und erfolgreichen Regeneration bleibt natürlich immer eine gewisse Menge natürlichen Braunsteins neu zuzuführen, um das gewohnte Quantum Chlor zu erzielen; aber doch nur 10—20 % derjenigen Menge, die sonst, dem Bedarf entsprechend, beschafft werden müßte.

Aus den gegebenen Gleichungen ergibt sich aber, daß die Salzsäure, was ihren Chlorgehalt betrifft, nur sehr unvollkommen ausgenutzt wird. Auch dieses Verfahren ist daher nur zu betreiben, solange es

auf den Verbrauch an Salzsäure nicht ankommt, und lehrt von neuem, daß die Kondensation der Salzsäure bis zum letzten Ende nicht immer dem Interesse der Fabriken entspricht, obwohl sie wegen des öffentlichen Interesses gefordert werden muß.

Kein Wunder, daß ein drittes Verfahren der Chlorbereitung die Oberhand gewonnen hat, nämlich die Abscheidung von Chlor auf elektrolytischem Wege aus Chlorkalium mit gleichzeitiger Gewinnung von Kali. Das Nähere darüber gehört zu den kaustischen Alkalien. Hier ist nur zu sagen, daß man große Mengen von Chlor schon jetzt so darstellt und die Sache im Zunehmen ist.

Das in der zweiten oder dritten Weise gewonnene Chlor kann auch, wie Schwefeldioxyd, verflüssigt und so in den Verkehr gebracht werden. Dazu ist erstens vollständige Trocknung erforderlich, damit die Apparate im Betriebe nicht unbrauchbar werden, und zweitens ist auf alles Rücksicht zu nehmen, was bei Schwefeldioxyd hervorgehoben wurde.

Die Vorschrift lautet: regelmäßige Prüfung der Behälter auf 22 Atmosphären und 0,9 Liter Fassungsraum für jedes Kilogramm Flüssigkeit. Der Ausdehnungskoeffizient ist groß. Bei Chlor kommt die Haltbarkeit der Ventile besonders in Frage, weil an dieser Stelle die Feuchtigkeit der Luft mit ihrer Wirkung zutritt. Es ist vorgekommen, daß das Ventil allmählich etwas schwer ging, so daß man klopfen mußte, und dann plötzlich abbrach. Eisen ist deshalb nicht anzuwenden; Stahl dagegen wohl. Außerdem findet man Bronzeventile, und diese sind immer besonders zu beobachten.

Danach ist es klar, weshalb für die Herstellung des Elements Chlor drei Verfahren nebeneinander im Gebrauch sind. Das nach H. Deacon hergestellte Chor eignet sich am besten für Betriebe, die das Gas im nassen Zustande gebrauchen können. Die Arbeit mit Braunstein, die ein genügend trocknes Produkt liefert, ist sehr leicht herzurichten, daher für kleinere Betriebe beachtenswert. Sie ist auch ökonomisch zu machen durch Zuziehung der erwähnten Regeneration. Das elektrolytische Produkt endlich ist, wie später zu zeigen ist, ein in größerem Zusammenhange stehendes: mehrere Produkte sind es, die gleichzeitig gewonnen werden und den Betrieb lohnend machen. Darin eben, daß der Betrieb lohnend ist, liegt immer die Entscheidung bei der Wahl des Verfahrens.

Von den mit Chlor zusammenhängenden Produkten ist der Chlorkalk bereits hervorgehoben.

Eigenschaften des Chlorkalks. Das Produkt der Einwirkung trocknen oder wenig feuchten Chlors auf Kalkhydrat ist ein

trocknes, weißes Pulver, welches keine ganz bestimmte Zusammensetzung hat, aber als wesentlichen Bestandteil Calciumhypochlorit enthält. Durch Säuren, besonders leicht und schnell durch Salzsäure, wird Chlor daraus entwickelt, so daß der Chlorkalk eine bequem zu benutzende Form ist, in der man Chlor aufbewahrt und versendet.

Die Bildungsweise dieser Gebrauchsform ist aber nicht ganz einfach. Die Einwirkung von Chlor auf Calciumhydroxyd führt zur Bildung des Hypochlorits bei niedriger Temperatur; jedoch so, daß ein Teil des Chlors in andere Form übergeht:

$$\underset{\text{Calciumhydroxyd}}{2\,Ca(OH)_2} + \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl_2} = \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Calciumhypochlorit}}{Ca(OCl)_2} + \underset{\text{Calciumchlorid.}}{CaCl_2}$$

Sobald die Temperatur über 25° steigt, treten andere Vorgänge ein, namentlich die Bildung von Chlorat, wie näher zu erläutern ist.

Das entstandene Hypochlorit wird durch Säuren — auch durch die Kohlensäure der Luft — zerlegt, und es bildet sich immer freies Chlor. Am glattesten erfolgt dies bei Einwirkung von Salzsäure:

$$\underset{\text{Calciumhypochlorit}}{Ca(OCl)_2} + \underset{\text{Salzsäure}}{4\,HCl} = \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl_2} + \underset{\text{Calciumchlorid}}{CaCl_2} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H_2O}$$

Aber auch eine andere Säure führt dazu:

$$\underset{\text{Calciumhypochlorit}}{Ca(OCl)_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Unterchlorige Säure}}{2\,HOCl} + \underset{\text{Calciumsulfat.}}{CaSO_4}$$

Dann zerfällt die unterchlorige Säure zum Teil nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Unterchlorige Säure}}{2\,HOCl} = \underset{\text{Salzsäure}}{2\,HCl} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2}$$

und wirken weiter Salzsäure und unterchlorige Säure aufeinander:

$$\underset{\text{Unterchlorige Säure}}{HOCl} + \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} = \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Da nun das bei der Einwirkung von Chlor auf Kalk, also bei der Darstellung von Chlorkalk entstandene Chlorcalcium nicht in der Kälte durch Säuren zerlegt wird, also nicht zur Bildung freien Chlors beiträgt, so unterscheidet man „wirksames Chlor“ von anderem. Denn das in Form von Chlorcalcium vorhandene Chlor ist in diesem Zusammenhange unwirksam.

Guter Chlorkalk enthält 35—38 % wirksames Chlor. Sein wirksamer Bestandteil, das Hypochlorit, ist in Wasser etwas löslich, aber doch nur in etwa 10 Teilen Wasser. Will man also lösliches Bleichsalz haben, so sind die gleich zu erwähnenden Hypochlorite der Alkalien vorzuziehen.

Bei starkem Erhitzen, sowie unter Einfluß des Sonnenlichtes zuweilen gibt der Chlorkalk Sauerstoff ab:

$$\underset{\text{Calciumhypochlorit}}{Ca(OCl)_2} = \underset{\text{Calciumchlorid}}{CaCl_2} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O_2}$$

Dies ist bei der Verpackung zu berücksichtigen. Wenn ein Gefäß mit Chlorkalk fest verschlossen ist und dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, kann der Fall eintreten, daß es zerplatzt. Auch ist es vorgekommen, daß sich die Verpackungsstoffe dabei entzündet haben; denn naszierender Sauerstoff oxydiert heftig genug, um trocknes Heu oder Stroh zu entflammen. Man tränkt also zweckmäßigerweise diese Stoffe mit Chlorcalciumlösung, damit sie naß bleiben.

Die Darstellung von Chlorkalk ist schon bezeichnet. Man leitet Chlor auf Kalkhydrat, bis keine Aufnahme mehr stattfindet. Dabei ist die Temperatur niedrig zu halten, wie auch schon angegeben wurde.

Ähnlich der Bildung des Chlorkalks ist diejenige der Chloralkalien, d. h. von Lösungen, welche Kalium- oder Natriumhypochlorit enthalten. Da diese letzteren nur in Lösung bestehen, so leitet man das Chlor gleich in Lösungen ein, und zwar können dazu ätzende oder kohlensaure Alkalien dienen; denn:

$$\underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2\,KOH} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underbrace{\underset{\text{Kaliumhypochlorit}}{KOCl} + \underset{\text{Kaliumchlorid}}{KCl} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}}_{\text{eau de Javel}}$$

$$\underset{\text{Natrium-karbonat}}{2\,Na_2CO_3} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Natrium-hypochlorit}}{NaOCl} + \underset{\text{Natrium-chlorid}}{NaCl} + \underset{\text{Natrium-bikarbonat.}}{NaHCO_3}$$

Auch kann man Chlorkalk mit Wasser ausziehen und die Lösung mit Kaliumkarbonat oder Natriumsulfat umsetzen.

Ebenso läßt sich Aluminiumhypochlorit als Lösung herstellen. Alle diese „Bleichflüssigkeiten", besonders „eau de Javel" (Kaliumhypochlorit) haben schwache Wirkung. Es ist wichtig, sie darauf zu prüfen, ob sie überhaupt wirksames Chlor enthalten, und dies geschieht, wie beim Chlorkalk, nicht durch Prüfung bzw. Bestimmung mit Silbernitrat, sondern durch Titrieren mittelst einer durch Chlor oxydierbaren Substanz.

Als solche ist zuerst arsenige Säure in Gebrauch gekommen, dann viele andere. Zum Beispiel kann man Jodkalium zusetzen, ansäuern und mit Thiosulfat titrieren. Kurz, man mißt die Oxydationswirkung. Diese wird in verschiedener Weise durch „Grade" bezeichnet, weil in Frankreich üblich ist, das Volumen Chlor zu bezeichen, welches entwickelt wird, und bei uns das Gewicht.

Die eine Zahlenreihe überträgt sich demnach in die andere, indem man mit dem Gewicht eines Liters Chlorgas (3,177 g) multipliziert; z. B. $3{,}177 \times 20{,}02 = 63$ usw.

Ein ähnliches Verfahren der Bestimmung, wie für die Ermittlung wirksamen Chlors, ist in den Fabriken für die Prüfung des Braunsteins im Gebrauch. Dabei kommt aber Weiteres in Betracht. Der Wert desselben hängt, wie oben erwähnt, in erster Linie von der Menge des

Sauerstoffs ab, der an Mangan gebunden ist; diesem proportional ist die Menge des Chlors, die entwickelt und titriert wird.

Außerdem bestimmt man aber im Braunstein den Wassergehalt und drittens die Nebenbestandteile der Erze, welche bei der Zersetzung mit Salzsäure störend wirken. Zum Beispiel wirken die Karbonate störend, schon weil sie unnütz Salzsäure verbrauchen, dann aber, weil die entwickelte Kohlensäure von dem Kalke gebunden wird, also den Chlorkalk minderwertig macht.

Daher gilt als Maximalgehalt eines guten Braunsteins 1 % Kohlensäure in Form von Karbonat.

Verwendungen. Chlor, Chlorkalk und Chloralkalien dienen hauptsächlich zum Bleichen, d. h. zum Zerstören von Farbstoffen.

Dabei ist zu erinnern, daß stickstoffhaltige, tierische Stoffe nicht mit Chlor zu bleichen sind, da sie gelb werden, z. B. Seide und Federn. Dagegen wird die Zellulose in größtem Umfange gebleicht, sowohl in der Textilindustrie als in der Papierfabrikation. Natürlich ist dabei das ganze Verhalten dieser Bleichmittel zu berücksichtigen, d. h. die Wirkung muß immer so geregelt werden, daß die Zellulose selbst nicht durch Chlor oder durch die bei der Reaktion entstehende Salzsäure usw. angegriffen wird, während man sie von Farbstoff befreit.

Ebenso allgemein ist die Verwendung von Chlor usw. zur Desinfektion.

Das Bleichen kann nun auch einzelne Stellen der Zeugstoffe betreffen; dann verwendet man Lösungen, namentlich der Chloralkalien, und dann heißen diese „Fleckwasser", weil sie farbige Flecke bleichen.

Außerdem wirkt Chlor oxydierend bei der Herstellung von Präparaten, wie Kaliumpermanganat, und chlorierend bei der Herstellung von Chloral und Chloroform, von Benzylchlorid und vielen chlorhaltigen Präparaten.

Besondere Erörterung verlangt noch die Darstellung der Chlorate, hauptsächlich des Kaliumchlorats.

Die Einwirkung von Chlor auf Kalk und Alkalien führt nur bei Temperaturen bis 25° zu Hypochloriten. Bei 50° entstehen hauptsächlich Chlorate. Kurz, man kann aus denselben Materialien unter veränderten Bedingungen dieses oder jenes Produkt bilden. Die Verschiedenheit tritt sehr deutlich hervor, wenn man das wichtigste Chlorat, d. h. Kaliumchlorat, näher betrachtet.

Eigenschaften. Kaliumchlorat kristallisiert in weißen, tafelförmigen, rhombischen Kristallen, welche kein Kristallwasser haben und an der Luft beständig sind

In größeren Mengen genossen, wirkt es giftig.

Die Löslichkeitsverhältnisse begünstigen die Ausscheidung ohne viel Beimengung, und zwar in anderer Weise, als dies bei Natriumchlorid der Fall war. Zwei Umstände können hervorgehoben werden, die begünstigend wirken. Es ist erstens die nahezu gleiche Löslichkeit bei allen Temperaturen, die bei Chlornatrium erläutert wurde; zweitens die große Verschiedenheit der Löslichkeit in der Hitze und in der Kälte, welche hier in folgenden Zahlen hervortritt:

100	Teile	Wasser	lösen	bei	15° :	6	Teile Kaliumchlorat
100	„	„	„	„	35° :	12	„ „
100	„	„	„	„	105° :	60	„ „

Die Reinigung wird leicht, weil heiß gesättigte Lösungen beim Erkalten starke Ausscheidungen geben und nicht leicht Salze von gleichem Verhalten eingeschlossen werden. Nicht nur beim Erhitzen, namentlich beim Schmelzen, sondern schon beim Zusammenreiben mit leicht entzündlichen Stoffen gibt Kaliumchlorat Sauerstoff ab, und zwar häufig unter Explosion, z. B. mit Schwefel (vgl. z. B. Magnesium-Blitzlicht).

Auch treten wohl Entzündungen ein, wenn die Chlorsäure in Freiheit gesetzt wird, während organische Stoffe, z. B. Zucker, zugegen sind.

Andere Chlorate verhalten sich ähnlich. Unter den letzteren hat das Calciumchlorat den Vorzug, sich leicht zu bilden. Deshalb verfolgt man einen Umweg bei der

Darstellung des Kaliumchlorats, indem man zuerst das Kalksalz erzeugt und dieses nachher mit Kaliumchlorid umsetzt. Der ganze Vorgang zerfällt also in Abschnitte.

Beim Einleiten von Chlor in Kalkmilch, und zwar in der Wärme hat man:

$$\underset{\text{Calciumhydroxyd}}{6\,Ca(OH)_2} + \underset{\text{Chlor}}{6\,Cl_2} = \underset{\text{Calciumchlorat}}{Ca(ClO_3)_2} + \underset{\text{Calciumchlorid}}{5\,CaCl_2} + \underset{\text{Wasser.}}{6\,H_2O}$$

Daran schließt sich folgender Prozeß:

$$\underset{\text{Calciumchlorat}}{Ca(ClO_3)_2} + \underset{\text{Kaliumchlorid}}{2\,KCl} = \underset{\text{Kaliumchlorat}}{2\,KClO_3} + \underset{\text{Calciumchlorid.}}{CaCl_2}$$

Der Chlorstrom für den ersten Vorgang braucht nicht trocken zu sein; man kann also nach H. Deacon arbeiten. Man braucht verhältnismäßig viel Chlor (6 Moleküle für ein Molekül Chlorat).

Die Kalkmilch ist auf 50—60° zu erwärmen. Es entsteht dann immer noch etwas Chlorkalk, hauptsächlich aber Chlorat.

Zur Vervollständigung der Absorption des Chlorstroms hat man die Flüssigkeit durch eine Rührvorrichtung zu bewegen; man bringt mehrere Apparate hintereinander an, deren Reihenfolge wechselt, je

nachdem Nummer 1, Nummer 2 usw. fertig werden, wie die Figur 31 zeigt.

Auf der Zeichnung sind Hähne angenommen, um diese Veränderung je nach Bedarf zu vollziehen. Statt dessen hat man auch „Wechselkessel" aus Ton, da die Hähne durch die Wirkung feuchten Chlors sehr leiden.

Unter den gewählten Bedingungen bleibt Calciumchlorat in Lösung. Diese zeigt eine rosenrote Farbe und wird nach Klärung mit Chlorkalium versetzt. Sie wird eingedampft, bis sie das spezifische Gewicht 1,28 zeigt, und dann der Kristallisation überlassen. Darauf schleudert

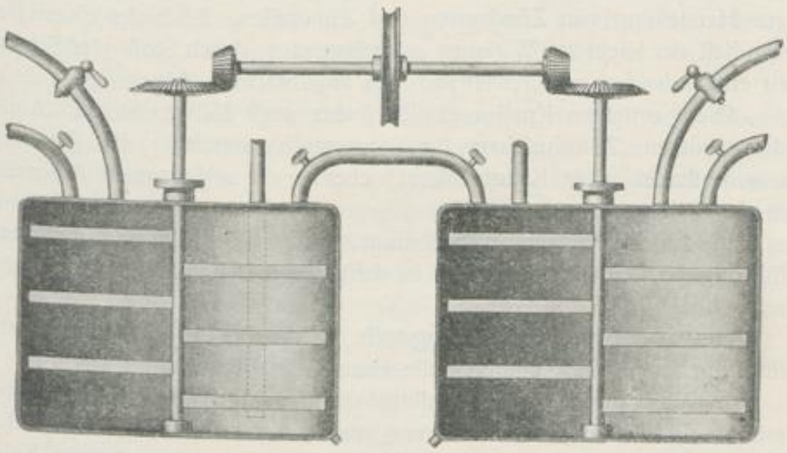

Fig. 31. Chloratdarstellung.

man von der ersten Kaliumchloratkristallisation ab und dampft weiter bis zum spezifischen Gewicht 1,35 ein, um eine zweite Kristallisation zu gewinnen.

Beide, namentlich die letztere, enthalten Verunreinigungen; Calciumchlorid aus der Lauge und meist etwas Eisen aus den Apparaten. Daher werden beim Umkristallisieren zu 10 hl der heiß hergestellten Lösung 2,5 kg Soda gegeben, so daß sich Calciumkarbonat neben Kaliumchlorid bildet und Eisenoxyd gefällt wird. Bei der großen Verschiedenheit in der Löslichkeit von Kaliumchlorid und Kaliumchlorat macht es im ganzen keine Schwierigkeit, reines Chlorat herzustellen.

Da aber auf die Reinheit des letzteren viel ankommt, hat man seine besonderen Proben; das Präparat darf nicht „dekrepitieren" infolge von Mutterlauge und darf beim Erhitzen nur 60—70 % Rückstand lassen. Die nicht ganz zutreffende Gleichung:

$$\underset{\text{Kaliumchlorat}}{KClO_3} = \underset{\text{Kaliumchlorid}}{KCl} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_3}$$

verlangt 60 %.

Wegen des sehr bedeutenden Chlorverlustes bei dem vorstehend geschilderten Verfahren wird dem elektrolytischen Verfahren neuerdings entschieden der Vorzug gegeben. Sowohl Chlorkalium und Chlornatrium als auch Erdalkalichloride werden durch den elektrischen Strom mit dem Erfolge der Bildung von Chloraten zerlegt. Dies ist im Zusammenhange der elektrolytischen Verfahren zu erläutern, und zwar bei dem Kaliumhydroxyd, wo diese Sache besonders wichtig ist.

Anwendungen der Chlorate. Kaliumchlorat dient hauptsächlich zur Herstellung von Zündwaren und Zündpillen. Es bildet einen Bestandteil der leicht zur Wirkung zu bringenden, durch Stoß oder Schlag zu entzündenden, an Gewehrpatronen angebrachten Zündpillen.

Diese enthalten Knallquecksilber, aber auch Kaliumchlorat. Auch die größeren „Zündhütchen" für Sprengstoffverwendung, für Revolver usw. enthalten meist Kaliumchlorat; ebenso die sogenannten Amorcen in den Salonpistolen usw.

In den Zündwaren spielt Kaliumchlorat eine Rolle seit der Einführung der Reibzündhölzer und ist dafür wesentlich, wie noch zu zeigen sein wird.

Auf dem Gebiet der Sprengstoffe ist die Benutzung der Chlorate im Zunehmen; dazu kommen die Feuerwerkskörper.

In allen diesen Fällen bedingt die Unreinheit der Chlorate eine erhöhte Gefahr bei der Vermischung und der ganzen Arbeit. Als solche kann auch Kaliumbromat in Betracht kommen, wenn bromhaltige Kalisalze benutzt wurden.

Ferner ist Kaliumchlorat ein Oxydationsmittel in der Farbstoffindustrie, z. B. für Methylviolett und Anilinschwarz. In ähnlicher Weise ist die Benutzung für wissenschaftliche Zwecke aufzufassen, wozu die Bereitung von Sauerstoff im kleinen Maßstabe gehört. Im größeren Maßstabe — wenn man die Kosten berechnet — ist Kaliumchlorat für diesen Zweck nicht zu gebrauchen, was nach Art seiner Darstellung leicht verständlich ist.

Damit schließen wir die Besprechung von Salzsäure, Chlor usw., welche die Verwertung des einen Produkts aus Natriumchlorid und Schwefelsäure bezeichnen, vorläufig ab, um bei der elektrolytischen Spaltung der Chloride darauf zurückzukommen.

Denn hier empfiehlt es sich zunächst die anderen Produkte, welche aus der Umsetzung von Chlornatrium und Schwefelsäure hervorgehen, zu besprechen.

Als solche lernten wir kennen: saures und neutrales Natriumsulfat. Das erste besitzt kein wesentliches technisches Interesse und wird im allgemeinen, wo es auftritt, weiter verarbeitet.

Das zweite Produkt der Einwirkung von Schwefelsäure auf zwei Moleküle Natriumchlorid war

Natriumsulfat, Na_2SO_4.

Eigenschaften. Glaubersalz, $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$, kristallisiert in klinorhombischen, gestreiften Prismen. Dieses Salz, dessen Form die Reinheit garantiert, kommt nur für kleinere Zwecke zur Verwendung, weil es 56 % Wasser und nur 44 % Natriumsulfat, Na_2SO_4, enthält. Man sieht also, daß die kristallisierte Form nicht immer die für den Verkehr geeignetste ist.

Was kurz „Sulfat" genannt wird, ist eine amorphe, weiße Masse, die im heißen Zustande gewöhnlich eine zitronengelbe Farbe zeigt. Sie rührt von etwas Eisen her. Es hat besondere Löslichkeitsverhältnisse, die in anderer als der bisher angegebenen Weise Beachtung verdienen. Dies ist die dritte Eigentümlichkeit der Löslichkeitsverhältnisse, welche nun hervortritt, und zwar in folgender, zunächst rätselhaft erscheinender Weise:

100 Teile Wasser lösen	Na_2SO_4	$Na_2SO_4 + 10\,H_2O$
bei 0° „	5,0 Teile	12,17 Teile
„ 32,7° „	50,6 „	322,12 „
„ 50,4° „	46,8 „	262,3 „
„ 103,2° „	42,6 „	

Dabei ist zunächst zu bemerken, daß die Zahlen in den beiden Reihen dasselbe bedeuten. Zum Beispiel ist 50,6 gleichbedeutend mit 322,12. Denn 322 Teile ($Na_2SO_4 + 10\,H_2O$) enthalten ungefähr 180 Teile Wasser und 140 Teile Na_2SO_4; also hat man das Löslichkeitsverhältnis von $100 + 180 = 280$ Wasser zu 140 Na_2SO_4, d. i. 50 in der ersten Reihe.

Ferner ist die Eigentümlichkeit zu erklären, daß die größte Löslichkeit bei einer mittleren Temperatur vorhanden ist, während sonst allmähliche oder starke Steigerung mit der Temperatur anzuführen war, so bei Chlornatrium und Kaliumchlorat. Auch diese neue Erscheinung hängt mit dem Wassergehalt des Salzes zusammen und erklärt sich daraus, daß dieses wasserhaltige Salz in der Lösung zerfällt.

Dies fängt mit Ausscheidung wasserfreien Sulfats bei etwa 33° an und nimmt bis etwa 50° in meßbarer Weise zu, indem die Löslichkeit sinkt. Über 50° ist dann überhaupt nur noch mit wasserfreiem Salz in Lösung zu rechnen, so daß die betreffenden Tabellen nur noch eine Reihe von Zahlen haben.