

## Das Magnesiaverfahren.

In der bisher beschriebenen Fabrikation von chlorsaurem Kali gingen schon in der Chloratrohllauge  $\frac{5,5}{6,5}$  der gesamten Chlormenge, welche überhaupt in die Absorptionsgefäße eintrat, in Form von  $\text{CaCl}^2$  verloren; und von dem Rest  $\frac{1}{6,5}$ , welcher substantiell in Calciumchlorat enthalten war, konnte man mit Sicherheit nur auf ein Ausbringen von 52,5 % rechnen, während die übrigen 47,5 % teils während des Einkochens der Laugen auch noch in  $\text{CaCl}^2$  übergangen, teils als unkrystallisierbar in der letzten Mutterlauge zurückblieben. Und zwar konnte man annehmen, daß von den  $\frac{1}{6,5}$  Teilen Chlor nur 70 % oder 0,1077 als  $\text{KClO}^3$  in Lösung erhalten, und daß hiervon wiederum nur 75 % oder 0,080775 als festes Kaliumchlorat gewonnen wurden, während 25 % oder 0,026925 als unkrystallisierbar in der letzten Mutterlauge gelöst blieben. Dieser Teil diente zwar wieder zur Chlorentwicklung, ging aber schließlich doch auch in Form von  $\text{CaCl}^2$  (resp.  $\text{KCl}$ ) verloren.

Chlor im  
Chlor-  
calcium.

Hiernach fand folgende Verteilung der in die Absorptionsgefäße eingetretenen Chlormenge statt:

In der Chloratrohllauge als $\text{CaCl}^2$ verloren . . . . .	= 0,84615
Während des Eindampfens in $\text{CaCl}^2$ übergegangen . . . . .	= 0,04615
In der Mutterlauge als Chlorat zurückgeblieben . . . . .	= 0,02693
Im fertigen Kaliumchlorat enthalten . . . . .	= 0,08077
	1,00000.

Von der Gesamtmenge des Chlors gingen also direkt 0,8923, und wenn man noch die erschöpfte Brühe des Mutterlaugen-Chlorentwicklers dazu rechnet,

0,9102

als Chloride, namentlich als  $\text{CaCl}^2$ , verloren.

Eine Verwertung dieser großen Mengen von Chlorcalcium war ausgeschlossen, und für die Gewinnung des Chlors daraus gab es noch keine ökonomisch durchführbare Fabrikationsmethode <sup>1)</sup>. Dagegen hoffte man das Chlor wiedergewinnen zu können, wenn man statt des Kalkes Magnesia anwandte, weil das  $MgCl^2$  sich durch überhitzten Wasserdampf leichter als das  $CaCl^2$  unter Entbindung von Chlorwasserstoff in  $MgO$  überführen liefs. Siehe die englischen Patente von W. Weldon von 1871 und 1881, und auch das D. R. P. von Ernst Solvay No. 833 vom 17. Juli 1877.

Patent  
Muspratt &  
Eschell-  
mann.

Im Jahre 1883 nahmen die Herren Edmund K. Muspratt & G. Eschellmann ihre ersten Patente <sup>2)</sup> auf ein Verfahren zur Darstellung von chlorsaurem Kali mit Anwendung von Magnesia an Stelle von Kalk.

Der wesentliche Inhalt dieser Patentschrift lautete:

Bei dem alten Verfahren mit Kalk bleiben etwa 25 bis 30 % Kaliumchlorat in der Mutterlauge, welche mit dem Chlorcalcium verloren gehen.

<sup>1)</sup> Vergl. die Patente von Ernst Solvay auf Zersetzung von  $CaCl^2$ : D. R. P. Klasse 12:

- No. 1 185 vom 20. Februar 1877,
- No. 13 528 vom 2. Juli 1880,
- No. 29 846 vom 7. Mai 1884,
- No. 31 219 vom 7. Mai 1884,
- No. 32 331 vom 3. Dezember 1884,
- No. 34 404 vom 28. Juli 1885,
- No. 34 690 vom 8. August 1885;

ferner von J. Townsend vom 15. März 1884, D. R. P. 29307 auf Erzeugung von Chlor aus einem Gemisch von  $NaCl$  u.  $CaCl^2$  mit  $MgSO^4$ , ferner von Ch. Taquet vom 16. Juni 1884 auf Zersetzung von  $CaCl^2$  mit  $SiO^2$  und  $MnO^2$ , ferner das Englische Patent No. 731 vom 9. Januar 1885 von T. Twynam auf Gewinnung von Chlor und Salzsäure aus Chlorcalciumlösungen durch Ausfällen eines Calciumoxychlorids und Erhitzen derselben, ferner Bramley, engl. Patent 8289 vom 6. Juni 1887, endlich J. Plummer, engl. Patentanmeldung No. 17772 vom 27. Dezember 1887.

Über das Verhalten von Chlorcalcium gegen Wasserdampf in höherer Temperatur hat Dibbits (Fortschritte der Chemie 1879 p. 132) einige Versuche gemacht. Das krystallisierte Chlorcalcium ( $CaCl^2 + 6H^2O$ ) verliert leicht 5 Mol.  $H^2O$  und wird bei  $80^\circ C.$  in trockener Luft wasserfrei. Verliert das Salz sein Krystallwasser unter  $130^\circ C.$ , so entbindet sich dabei eine Spur  $HCl$ . Die Entwicklung von Salzsäure wird erst zwischen  $130$  und  $140^\circ C.$  merklich, beträgt aber höchstens  $0,03\%$ . Die Zersetzung des  $CaCl^2$  durch Wasser hängt allein von der Temperatur ab, und nicht von dem Verhältnis von  $CaCl^2$  zu  $H^2O$ .

<sup>2)</sup> D. R. P. 26698 vom 4. September 1883, Klasse 75.

Bei dem neuen Verfahren mit Magnesia wird dieselbe mit Wasser zu einer Milch angerührt und unter beständigem Umrühren in dieselbe Chlorgas eingeleitet. Es entsteht eine Lösung von  $MgCl^2O^6$  und  $MgCl^2$ . Dieselbe wird mit Chlorkalium erhitzt und dadurch eine Lösung von  $KClO^3$  und  $MgCl^2$  erhalten, aus welcher man den größten Teil des  $KClO^3$  durch Auskrystallisierenlassen gewinnt. Die abfallende Mutterlauge wird weiter erhitzt und das dabei noch in Lösung verbliebene  $KClO^3$  durch Krystallisation ausgefällt, so daß die Mutterlauge nur noch  $MgCl^2$  enthält.

Zur Wiedergewinnung des Chlors und der  $MgO$  läßt man die letzte Lauge abkühlen und erstarren, und bewirkt die Zersetzung auf bekanntem Wege durch Wärme. Ein geringer Gehalt der resultierenden Magnesia an  $MgCl^2$  beeinträchtigt die Wiederverwendung bei einer neuen Operation nicht.

Zu diesem Patent nahmen dieselben Herren ein Zusatzpatent\*) Zusatzpatent.

folgenden Inhalts:  
Die Chloratrohlauge enthält  $MgCl^2O^6$  und  $MgCl^2$  in dem Molekularverhältnis von 1 : 5 bis 1 : 5,5. Diese Rohlauge wird bis zu 64 bis 76,6° Tw. (35° bis 40° Baumé) konzentriert und dann abkühlen gelassen, wobei  $MgCl^2$  auskrystallisiert. Die restierende Lauge enthält dann noch 1  $MgCl^2O^6$  auf 4  $MgCl^2$ . Diese Lauge wird mit Chlorkalium zersetzt unter Bildung von  $KClO^3$  und  $MgCl^2$ . Durch Krystallisation scheidet sich die Hauptmasse des ersteren ab. Die verbleibende Mutterlauge enthält noch 5 bis 10 % vom Gesamtgehalt des  $KClO^3$ , deren Gewinnung nicht lohnt.

Diese Mutterlauge wird mit Salzsäure und Wasserdampf behandelt und das dabei entwickelte Chlorgas wieder absorbiert in Magnesia- oder Kalkmilch. Die Salzsäure im Überschufs enthaltende Brühe wird mit kohlenaurer Magnesia neutralisiert und bildet alsdann eine mit einer sehr geringen Menge von  $KCl$  verunreinigte Lösung von  $MgCl^2$ . Man dampft dieselbe bis 90,6° Tw. (45° Baumé) ein und läßt sie erkalten und erstarren. Das erhaltene feste  $MgCl^2$  kann als solches dem Handel übergeben, oder auf bekannte Weise durch Erhitzen wieder in  $MgO$  übergeführt und zur Erzeugung von Kaliumchlorat benutzt werden. Der geringe Gehalt an unzersetztem  $MgCl^2$  ist hierbei in keinerlei Weise hindernd.

Gegenwärtig wird dies Verfahren in der Fabrik der Herren Praktische Ausführung.

\*) D. R. P. 27730 vom 6. November 1883, Klasse 75.

James Muspratt & Sons in Widnes in folgender Weise ausgeführt<sup>1)</sup>:

Rohmaterial.

Als Rohmaterial dient Magnesit von Euböa, welcher in drei Formen in den Handel kommt: hart, weich und erdig. Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 2,8 und 3,08. Der Magnesit enthält außer kohlenaurer Magnesia wechselnde Mengen von kohlensaurem Kalk, Thonerde, Eisenoxyd, kieselsaurer Magnesia, Sand, und Spuren von Kupfer und Mangan.

Magnesit:

Mg CO <sup>3</sup> . . . . .	93,40	97,10	93,00
Ca CO <sup>3</sup> . . . . .	3,40	1,20	2,25
Unlösliches, Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> etc. . . . .	2,70	1,50	4,20
H <sup>2</sup> O . . . . .	—	—	0,40
	99,50	99,80	99,85

Eine andere Analyse von Magnesit von Euböa giebt Christomanos<sup>2)</sup>:

Mg CO <sup>3</sup>	= 94,46 %
CaCO <sup>3</sup>	= 4,40 -
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	= 0,08 -
SiO <sup>2</sup>	= 0,52 -
H <sup>2</sup> O etc.	= 0,54 -

100,00 %.

Der Magnesit giebt beim Brennen seine Kohlensäure bei einer niedrigeren Temperatur ab als Kalkstein und hinterläßt etwa sein halbes Gewicht Magnesia. Die in richtiger Weise gebrannte Magnesia ist sehr leicht, ganz weich wie Kreide und hat oft eine strahlige und säulenförmige Struktur ähnlich der Stärke. Das spezifische Gewicht beträgt etwa 3,07. Die Magnesia wird sehr leicht zu stark gebrannt und geht dabei über in eine sehr harte, dichte und etwas krystallinische Masse, deren spezifisches Gewicht bis zu 3,61 steigt. In diesem Zustande ist sie zur Chlorabsorption unbrauchbar.

Das Mangan ist im Magnesit häufig in Form der spiefsigen Krystalle von Pyrolusit enthalten und geht beim Brennen über in Mn<sup>3</sup>O<sup>4</sup>, welches der Magnesia eine hellgelbliche oder rosarote Färbung, je nach seiner Menge, mittheilt.

<sup>1)</sup> Higgins, Journal of the Society of Chemical Industry, Aprilheft 1887, p. 248.

<sup>2)</sup> Chemiker-Zeitung, 1886, p. 1337; auch Chem. Ind. 1887, p. 59.

Gebrannte Magnesia:

Mg O . . . . .	89,20	91,99	90,56	92,764	92,70
Ca O . . . . .	4,60	4,71	4,54	4,096	4,60
CO <sup>2</sup> . . . . .	4,50	1,00	3,30	2,800	0,70
SiO <sup>2</sup> etc. . . . .	1,70	2,30	1,60	0,900	2,00
	100,00	100,00	100,00	100,000	100,00

Magnesia ist nur sehr wenig löslich in Wasser und läßt sich nicht löschen wie Kalk. Um sie zur Chlorabsorption zu verwenden, muß man sie daher ganz fein mahlen und durch Umrühren in Wasser suspendiert erhalten. Wie nicht anders zu erwarten ist, absorbiert die so bereitete Magnesiamilch das Chlorgas nicht so leicht wie Kalkmilch, und auch die durch die Reaktion verursachte Temperaturerhöhung der Flüssigkeit ist unter sonst gleichen Umständen nicht so beträchtlich wie bei Anwendung von Kalk. Die gewöhnliche Sättigungstemperatur eines Magnesia-Oktagons ist ungefähr 43° C., variiert aber natürlich mit der Flüssigkeitsmasse, der Stärke des Chlorgases und der Schnelligkeit der Absorption. Bei Anwendung einer großen Flüssigkeitsmenge und starkem Chlorgase betrug die höchste jemals beobachtete Sättigungstemperatur 60° C., während Kalkmilch, in ähnlicher Weise behandelt, sich bis zu einer weit höheren Temperatur erhitzen würde.

Magnesiamilch.

Absorption.

Temperatur.

Nasses Chlorgas zeigt nahezu keine Einwirkung auf trockene Magnesia oder auf bei 100° C. getrocknetes gefälltes Magnesiahydrat. Frisch gefälltes und in Wasser suspendiertes Magnesiahydrat absorbiert dagegen Chlor sehr schnell. Wenn man aber das Hydrat erst trocknet und dann in Wasser suspendiert, so wird das Chlor nicht so leicht absorbiert, wie von dem noch feuchten Hydrat.

Verhalten der Magnesia.

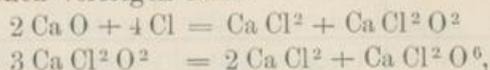
Auf die Eigenschaften der gesättigten Rohlauge scheinen die Flüssigkeitsmenge, die Stärke des Chlorgases und die Temperatur der Sättigung innerhalb gewisser Grenzen ohne besonderen Einfluß zu sein: Ein Oktagon, welches mit starkem Chlorgase in einem Tage gesättigt wird, zeigt dieselbe Proportion von Chlorat zu Chlorid, wie ein anderes, welches mit schwachem Chlorgase erst in viel längerer Zeit und bei niedrigerer Temperatur gesättigt wird.

Rohlauge und

Wie auch Lunge erwähnt, findet die Umwandlung des unterchlorigsauren Kalkes in Calciumchlorat schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, vorausgesetzt, daß die Einwirkung des Chlors

Chloratbildung.

lange genug fortgesetzt wird, und zwar werden etwa 70 % schnell, die übrigen 30 % langsam in Chlorat übergeführt. Ganz ebenso bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit großer Leichtigkeit Magnesiumchlorat. Aber während man beim Kalk die beiden Reaktionen verfolgen kann:



scheint bei der Magnesia das Resultat der ersten Reaktion: Magnesiumhypochlorit, nur eine sehr kurze Existenzdauer zu besitzen. Es möchte scheinen, als ob jedes etwa gebildete Hypochlorit sofort in Chlorat übergeführt würde, ehe das Chlor neue Magnesia angriffe. \*) Denn aus Magnesiamilch kann man durch Einleiten von Chlor — wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur — keine eigentliche Bleichflüssigkeit herstellen. Ein Muster von Oktagonlauge, welche während sehr kalten Wetters und mit verdünntem Chlorgase bereitet worden war, so daß die Temperatur derselben sich nie weit vom Gefrierpunkte entfernt hatte, ergab bei der Prüfung mit arseniger Säure nur einen äußerst geringen Gehalt an Hypochlorit. Nach Filtration besaß die Lauge eine tief purpurrote Färbung und bewies gleichzeitig, daß die Reaktionen der Chloratrohlaugenbildung sich bei einer dem Gefrierpunkt nahen Temperatur vollendet hatten. Zwei andere Oktagons, welche benutzt wurden, um die letzten Chlormengen aus den Endgasen einer Reihe von Oktagons zu absorbieren, und daher niemals starkes Chlorgas erhielten, konnten in dieser Weise gesättigt werden. Dieselben erforderten dazu mehr als eine Woche Zeit, ergaben aber trotzdem schließlic eine Chloratrohlauge von derselben Beschaffenheit wie die in kurzer Zeit hergestellte. Andererseits zeigte ein Versuch, die Absorption in einem Magnesia-Oktagon durch Einleiten von Dampf zu beschleunigen, daß dadurch die Bildung von  $\text{MgCl}^2$  begünstigt wurde, und zwar bis zur Proportion von etwa 5,5 : 1.

Beurteilung  
der Sätti-  
gung.

Die äußerliche Beurteilung des Sättigungsgrades der Magnesia-  
lauge ist nicht so leicht wie diejenige der Kalklauge. Wenn die  
mit Kalk hergestellte Chloratrohlauge die rosarote bis violette  
Färbung annimmt, so ist dies ein sicheres Zeichen, daß die Sätti-  
gung sehr bald eintreten wird oder schon erreicht ist. Anders  
verhält sich die mit Magnesia hergestellte Chloratrohlauge: diese

\*) Vergleiche auch Hurter, Journal of the Society of Chem. Ind. 1887  
p. 337 u. Chem. Ind. 1888, p. 28.

nimmt nämlich die rote Färbung schon bald nach Beginn der Chlorabsorption an, so daß rote Laugen erhalten werden, welche noch eine sehr große Menge ungelöster Magnesia enthalten und daher noch viel Chlor aufnehmen können.

Je röter die gebrannte Magnesia durch das in ihr enthaltene  $Mn^3O^4$  oder  $Mn^2O^3$  gefärbt ist, um so intensiver ist auch die Färbung der daraus bereiteten Chloratrolauge. Bei Anwendung von sehr reiner Magnesia ist die gesättigte Lauge nahezu farblos.

Eine merkwürdige und sehr lästige Erscheinung muß hier Stiefwerden. noch erwähnt werden: Während der Behandlung der Magnesiamilch mit Chlor geht mitunter der ganze Inhalt des Oktagons in einen mehr oder weniger steifen breiigen Zustand über, welcher während eines gewissen Grades der Sättigung eintritt und dann einige Zeit lang anhält. Wahrscheinlich wird diese Erscheinung dadurch veranlaßt, daß das gebildete  $MgCl^2$  sich mit der noch vorhandenen Magnesia zu einem Oxychlorid verbindet. Diese Oktagons lassen sich schließlich ebenso gut sättigen wie die anderen, erfordern aber wegen der großen mechanischen Schwierigkeit der Agitation eine etwas andere Behandlung.

Das Molekülverhältnis von Chlorid zu Chlorat in der gut ge- Proportion. sättigten Magnesia-Chloratrolauge weicht nur sehr wenig von dem theoretischen Verhältnis 5:1 ab, es ist gewöhnlich 5,1:1 oder noch weniger. Da nun das Chlorgas fast stets geringe Spuren von Salzsäuredämpfen mit sich führt, so kann also der Verlust an Chlor durch Zersetzung von Hypochlorit oder Chlorat in Sauerstoff und Chlorid nur äußerst gering sein.

Während die mit Kalk bereitete Chloratrolauge eine Proportion zeigt, welche meistens zwischen 5,3:1 und 5,6:1 variiert, und welche bei guter Arbeit im Durchschnitt 5,4:1 beträgt, bleibt die Proportion in der Magnesia-Chloratrolauge nahezu konstant 5,1:1, wie stark man auch die Lauge machen mag. Man hat Laugen von allen Stärken bis zu 1,25 spez. Gew. oder 50° Tw. dargestellt, ohne diese durchschnittliche Proportion zu verschlechtern (5,0:1 bis 5,2:1).

Dieser kleinere Gehalt an Chloriden in den Magnesia-Chloratrolaugen bildet einen wichtigen Vorzug des Verfahrens. Vorzug. Man erhält hierbei ungefähr 7% weniger Chloride als bei Anwendung von Kalk.

Die fertige Magnesia-Chloratrolauge bleicht Lakmus infolge einer Spur aufgelösten Chlorgases. Kocht man dieselbe fort, so zeigt die Lauge alkalische Reaktion durch die kleine Menge gelöster Magnesia.

Es scheint also, daß die Magnesia-laugen stets ungesättigt bleiben, und daher in Bezug auf Chloratverluste während des Einkochens dieselben Vorteile bieten wie die Kalk-Chloratrohlauge, welche man absichtlich alkalisch gelassen oder durch Zusatz von Kalk alkalisch gemacht hat, um sogenannte „rote Einkochungen“ zu erzielen.

Ein-  
dampfung.

Das Magnesiumchlorat zersetzt sich beim Einkochen nicht leichter als das Calciumchlorat. Beide Verbindungen scheinen auch ziemlich denselben Grad an Krystallisationsunfähigkeit zu besitzen. Während aber das  $\text{Ca Cl}^2$  nur schwer zum Krystallisieren zu bringen ist, kann man die Lösung von  $\text{Mg Cl}^2$  leicht soweit eindampfen, daß dieselbe durch Abkühlen zu einer harten Masse erstarrt. Hierauf gründet sich die weitere Behandlung der Magnesia-Chloratrohlauge.

$\text{Mg Cl}^2$   
Krystalle.

Dieselbe, welche gewöhnlich eine Stärke von 40 bis 50° Tw. hat, wird eingedampft, bis beim Abkühlen ungefähr 50 % des vorhandenen  $\text{Mg Cl}^2$  herauskrystallisiert. Es ist nicht ratsam, die Konzentration weiter zu treiben, weil dann die Siedetemperatur zu hoch steigt und die Krystalle beim Abkühlen in den Krystallisiergefäßen so hart und dicht sich ansetzen, daß man große Schwierigkeit hat, dieselben zu entfernen.

Die auf diese Weise abgeschiedenen Chlormagnesiumkrystalle bestehen aus  $\text{Mg Cl}^2 + 6 \text{H}^2\text{O}$  und enthalten ca. 44 %  $\text{Mg Cl}^2$ . Die darüberstehende konzentrierte Chloratlauge enthält dann Chlorid und Chlorat in dem Verhältnis von ungefähr 2,8 : 1. Enthielt die Chloratrohlauge  $\text{Ca Cl}^2$ , so findet sich derselbe in dieser konzentrierten Lauge neben dem Rest von  $\text{Mg Cl}^2$ .

Behandlung  
mit Chlor-  
kalium.

Diese Lauge wird nun in einer Pfanne unter Zusatz von Chlorkalium erhitzt. Auf diese Operation muß viel Sorgfalt verwendet werden; denn bei dem geringen Lösungsvermögen der konzentrierten Lauge darf das Chlorkalium nur in kleinen Quantitäten zugefügt werden, und zwar die nächste immer erst nachdem die vorhergehende bereits aufgelöst ist, oder man läuft Gefahr, daß ein mehr oder weniger großer Teil des  $\text{K Cl}$  ungelöst bleibt. Außerdem muß man so genau als möglich die theoretisch erforderliche Menge von Chlorkalium, oder höchstens eine Kleinigkeit weniger anwenden. Denn da die ganze Einkochung nur kurze Zeit dauert, so erleidet man so gut wie keine Verluste an Chlorat durch Zersetzung. Fügt man also weniger  $\text{K Cl}$  zu, als die Theorie verlangt, so ist der Überschuss an  $\text{Mg Cl}^2 \text{O}^6$  für die Fabrikation verloren und kann nur in dem Mutterlaugen-Chlor-

entwickler noch verwertet werden; jeder Überschufs an  $KCl$  aber verbindet sich mit  $MgCl_2$  und krystallisiert als Carnallit:  $MgCl_2 + KCl + 6H_2O$  mit dem  $KClO_3$  zusammen aus und ist durch Waschen schwer zu entfernen. Diese Carnallitbildung verhindert auch die Ermittlung des angewendeten Chlorkaliumüberschusses durch Analyse der Mutterlauge.

Wenn alles Chlorkalium gelöst und eine genügende Konzentration erreicht ist, läßt man die Lauge in Krystallisiergefäße ablaufen. Bei dem sehr großen Gehalt an Chlorat in so kleinem Flüssigkeitsvolumen scheiden sich die Krystalle von  $KClO_3$  außerordentlich schnell ab, und zwar zuerst aus der noch heißen Flüssigkeit in Form von dünnen Blättchen, später, wenn die Lauge abkühlt, in Form von Nadeln, welche neben- und übereinandergereiht, zu gebrechlichen Krystallgebilden emporwachsen, ähnlich den Carnallitnadeln und ganz verschieden von den derben, körnigen Rohkrystallen des Kalkverfahrens.

Die auf diese Weise erhaltenen Rohkrystalle sind sehr schön rein, da die ganze Einkochung mit Chlorkalium in wenigen Stunden bewirkt wird, die Lauge also auch nur wenig Zeit hat, sich mit dem Eisen der Pfanne zu verunreinigen.

Die Operationen des Umkrystallisierens im Krystall- und Chlorathause werden in derselben Weise betrieben, wie beim Kalkprozeß beschrieben worden ist. Die Auflösungs-laugen reichern sich nur sehr langsam mit Chloriden an und brauchen daher nur selten durch frisches Wasser erneuert zu werden.

Die eigentliche Chloratfabrikation geht also glatt von statten und bietet dem Kalkverfahren gegenüber den Vorteil einer größeren Ausbeute. Und zwar aus zweierlei Ursachen:

Durch die Konzentration der Chloratroh-lauge und Entfernung von ca.  $\frac{23}{51}$  des  $MgCl_2$  in fester Form wird das Volumen der schließlich abfallenden Mutterlauge auf ungefähr  $\frac{28}{51}$  desjenigen Volumens reduziert, welches man ohne die Konzentration erhalten würde.

Ferner ist  $KClO_3$  in  $MgCl_2$ -Lauge weniger löslich als in  $CaCl_2$ -Lauge. Die bedeutend geringere Menge an Magnesia-Mutterlauge enthält also auch noch pro Liter weniger  $KClO_3$  in unkrystallisierbarer Form aufgelöst als die Kalk-Mutterlauge. Die letztere enthält selten weniger als 30 bis 35 g  $KClO_3$  im Liter, während die Magnesia-Mutterlauge bei kaltem Wetter nur

10 g, und bei heißem Wetter nur höchstens 19 bis 20 g  $\text{KClO}_3$  im Liter enthält.

**Ausbeute.** Beide Umstände wirken zusammen, um eine Ausbeute von 90 % der dem angewendeten Chlorkalium entsprechenden Menge von Kaliumchlorat zu ermöglichen, während man beim Kalkverfahren mit Sicherheit nur auf ein Ausbringen von 75 % rechnen kann.

**Verwertung des Chlormagnesiums.** Die Hauptschwierigkeit des Verfahrens bietet die Verwertung des Chlormagnesiums. Von der Zersetzung desselben in Chlor oder Chlorwasserstoff und Magnesia nahm man nach vielen kostspieligen Versuchen bald Abstand, weil das Verfahren sich als zu teuer herausstellte. Dagegen bemühte man sich, den kommerziellen Erfolg des Magnesia-Verfahrens darauf zu gründen, daß man das Chlormagnesium als solches in eine gut verkäufliche Form brachte. Und dies ist den Herren James Muspratt & Sons in der That gelungen.

Die Mutterlauge des Magnesiaverfahrens enthält  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{KClO}_3$ , außerdem etwas Gips, von den Sulfaten des Chlorkaliums herstammend, und eine kleine Menge von  $\text{H}^2\text{MgO}^2$ , welche die Lauge alkalisch macht.

**Mutterlauge-Chlorentwickler.** Die Chlormagnesiumkrystalle aus der konzentrierten Chlorat-  
rohlaugelassen sich zwar leicht und gut waschen, enthalten aber trotzdem immer noch beträchtliche Mengen von Magnesiumchlorat. Man löst dieselben in Wasser auf und behandelt die Lösung mit der Mutterlauge zusammen in einem Chlorentwickler mit Salzsäure, um zunächst das Chlorat zu zerstören und das Chlor wiederzugewinnen. Wenn der Entwickler etwa  $60^\circ \text{C}$ . warm wird, so findet die Gasentwicklung unter Phosphorescenz statt, verursacht durch die Zersetzung von  $\text{ClO}^2$ . Wenn man den Dampf nicht ununterbrochen einströmen läßt, oder den Zufluß der Mutterlauge nicht sorgfältig überwacht, so kann eine heftige, von einer Lichterscheinung begleitete Explosion entstehen, welche den Deckel des Entwicklers zerstören, und die in der Nähe befindlichen Arbeiter an Leben und Gesundheit schädigen kann. Vergl. Seite 42.

Man setzt das Abtreiben des Chlors mit Dampf so lange fort, bis die abfließende Brühe nicht mehr nach Chlor, sondern eher nach Salzsäure riecht, von dem kleinen Überschufs an Säure, den man anwenden muß, um sicher zu sein, alles Chlorat zerstört zu haben.

Die saure Chlormagnesiumbrühe wird mit Magnesit oder Magnesiapulver neutralisiert und entwickelt dabei einen sehr starken, süßen Geruch, welcher sich viel deutlicher bemerkbar macht als beim Neutralisieren der sauren Manganbrühe der Weldon'schen Chlorentwickler.

Behandlung  
der Brühe.

In dem Neutralisierbrunnen darf kein metallisches Eisen vorhanden sein, weil der dann sich entwickelnde Wasserstoff das vorhandene Eisenchlorid zu Eisenchlorür reduzieren würde. Dieses aber würde durch Magnesia nur höchst unvollständig als grünes Eisenoxydulhydrat gefällt werden und eine Lauge erzeugen, welche sich rötlich färbt und längere Zeit hindurch kleine Mengen von Eisen abscheidet.

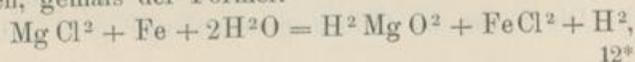
Nach Beendigung der Neutralisation läßt man eine dem vorhandenen  $\text{CaCl}^2$  entsprechende, abgemessene Menge einer konzentrierten Lösung von Kieserit von Stafsfurt,  $\text{MgSO}^4 + \text{H}^2\text{O}$ , zufließen und pumpt dann das ganze Laugengemisch in Klärgefäße. Hier setzt sich das Eisen und ein großer Teil des Gipses ab; die darüber stehende Chlormagnesiumlauge ist prachtvoll grün gefärbt und sehr klar. Die Abscheidung des Gipses ist jedoch nicht vollkommen: ein Teil davon überzieht die Wände der Klärgefäße mit einer dichten krystallinischen Kruste und verursacht leicht Verstopfungen, wenn man Röhren benutzt, um die Lauge fortzuleiten.

Die Chlormagnesiumlauge wird nur konzentriert. Ursprünglich benutzte man dazu eben solche schmiedeeiserne Pfannen, wie man sie in Stafsfurt zu demselben Zweck in Gebrauch hat; dieselben wurden aber in Widnes so stark angegriffen, daß man sie durch gußeiserne Kessel ersetzen mußte. Und selbst diese werden — wenn auch in viel geringerem Grade — von  $\text{MgCl}^2$  angegriffen. Die Quantität Eisen, welche während einer Operation von einem gußeisernen Kessel aufgelöst wird, ist sehr gering, aber doch schon genügend, um dem Chlormagnesium eine starke Färbung zu verleihen.

Konzentration.

Viel Zeit und Mühe ist darauf verwendet worden, Mittel aufzufinden, um die Wirkung dieser Lauge auf Eisen zu verhindern, aber ohne Erfolg! Es erscheint unmöglich, bei den Temperaturen, welche man beim Eindampfen der Lauge anwenden muß — man überschreitet selbst die Siedetemperatur von  $150^\circ \text{C}$ . — die Bildung kleiner Mengen von Salzsäure zu vermeiden, welche jedes Eisen angreifen.  $\text{MgCl}^2$  kann aber auch direkt auf Eisen reagieren, gemäß der Formel:

Aktion des  
 $\text{MgCl}^2$  auf  
Eisen.



und diese Reaktion findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Dies ist auch der Grund, weshalb chlormagnesiumhaltiges Speisewasser eine so zerstörende Wirkung auf Dampfkessel ausübt. Eine höhere Temperatur und ein galvanischer Strom beschleunigen die Reaktion. Wenn man ein schmiedeisernes Gefäß mit glänzender metallischer Oberfläche mit einer starken Lösung von  $MgCl^2$ , welche durch Zusatz von etwas Magnesia alkalisch gemacht ist, füllt und einige Zeit stehen läßt, so entsteht ein grüner Niederschlag von Eisenoxydulhydrat, welcher später sich oxydiert und rot wird. Das Eisen des Gefäßes wird also dabei oberflächlich aufgelöst. Zink und Blei werden in ähnlicher Weise angegriffen, nur noch stärker. Ein Zink- und Platinplattenpaar in eine Lösung von  $MgCl^2$  eingesetzt und erhitzt, giebt eine reichliche Entwicklung von Wasserstoff.

Während des Eindampfens der anfänglich klaren, grünen Chlormagnesiumlauge geht dieselbe sehr bald in einen weißlich schlammigen Zustand über durch ausgeschiedenen Gips, welcher in der schwachen Chlormagnesiumlauge in beträchtlichem Maße löslich ist.

Enthält die Lauge Eisen gelöst, so wird dasselbe während des Einkochens nicht oxydiert, noch auch durch die in der Lauge vorhandene freie Magnesia ausgefällt. Die Lauge bleibt alkalisch während der ganzen Operation, und auch ein schließlich zugefügter Überschufs an Magnesia vermag das Eisen nicht zu fällen, welches als Eisenchlorür in Lösung bleibt, als solches mit dem Chlormagnesium erstarrt und dann durch allmählich fortschreitende Oxydation zu Eisenoxydhydrat dem Produkte eine Reihe von Färbungen mitteilt, welche dem Fabrikanten so wohl bekannt ist. Oft hat man eine violette oder hellpurpurrote Färbung beobachtet, welche durch Zufügung von Wasser zerstört wurde. Den Grund dieser Erscheinung hat man nicht festgestellt, doch vermutet man denselben in der Existenz eines Doppelchlorürs von Eisen und Kalium oder Magnesium.

Um aber ein tadelfreies, farbloses Chlormagnesium zu erzeugen, muß man das Eisen entfernen. Und zwar geschieht dies auf folgende Weise:

Oxydation  
der Lauge. Man dampft die Lauge in einem gußeisernen Kessel zu einem möglichst kleinen Volumen bis nahe zu dem Punkte ein, bei dem man dieselbe erstarren lassen will und oxydiert das Eisenchlorür durch Einblasen von Luft oder Zufügen von Salpeter zu Eisenoxyd. Die Farbe der Chlormagnesiumlauge geht dabei von

einem schmutzigen Weifs in ein glänzendes Gelb über und der dabei entweichende Dampf riecht schwach sauer.

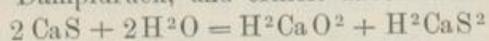
Nun wird schnell Magnesia zugefügt und das Feuer abgestellt. War die Oxydation vollständig, so wird durch die Magnesia das Eisen vollständig gefällt. Die Lauge setzt sich schnell ab, wird sehr schön klar und hat eine grünliche Färbung. Sobald sie genügend abgekühlt ist, wird sie in Fässer gefüllt, in denen sie sehr schnell erstarrt. Das auf diese Weise fabrizierte Chlormagnesium ist sehr schön weifs, frei von Eisen und Chlorcalcium und enthält 47 %  $MgCl^2$ .

Der Bodensatz in dem Kessel besteht aus Eisenoxyd, Gips, Magnesia und ungefähr 30 %  $MgCl^2$ .

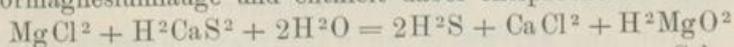
Als Weldon im Jahre 1871 und später 1881 vorschlug, Magnesia an Stelle von Kalk zur Fabrikation von chlorsaurem Kali zu benutzen, hatte er die Absicht, aus dem abfallenden Chlormagnesium das Chlor oder Salzsäure wiederzugewinnen und die Magnesia immer wieder zu benutzen. Er fand aber bald, dafs dies unpraktisch war. Auch die Herren Gamble in St. Helens haben Erfahrungen darüber gesammelt, wie schwierig es ist, aus  $MgCl^2$  durch Calcination alles Chlor auszutreiben. Weldon's  
Vorschläge.

Um diesen Schwierigkeiten auszuweichen und wenigstens die Magnesia wiederzugewinnen, nahm W. Weldon 1883 mehrere Patente\*) auf Verwertung der Magnesia-Mutterlaugen der Chloratfabrikation in der Absicht, dabei zugleich Schwefel zu fabrizieren.

Er behandelte Soda-Rückstände des Leblanc-Verfahrens mit Wasser unter Dampfdruck, und erhielt dabei nach der Formel



eine Lösung von Calciumhydrosulfür. Diese versetzte er mit Chlormagnesiumlauge und enthielt dabei entsprechend der Formel



eine Entwicklung von Schwefelsauerstoff, die er zur Schwefelfabrikation benutzen wollte, und Magnesiahydrat, welches wieder zur Chlorabsorption dienen sollte.

Aber auch dieser Prozefs ist nicht praktisch ausgeführt worden.

\*) Engl. Patente No. 98, 99, 100 von 1883.

Vorher hatte sich auch Joseph Townsend in Glasgow mit dieser Frage beschäftigt und ein Patent auf folgendes Verfahren genommen<sup>1)</sup>: Wenn man Chlormagnesiumlauge von 80 bis 100<sup>o</sup> Tw., welche etwas MnO<sup>2</sup> in Suspension enthält, mittels heißer Luft bis auf 115,5<sup>o</sup> C. erhitzt, so wird Chlor abgegeben. Es schadet nichts, wenn der Lauge bis 50 % CaCl<sup>2</sup> beigemischt ist. Townsend fügte noch etwas Salzsäure zu, um den Prozess kontinuierlich zu machen.

Auch dies Verfahren dürfte aus verschiedenen Gründen bald wieder verlassen worden sein.

Muspratt's  
Verzicht  
auf Chlor-  
gewinnung.

Wenn die Herren James Muspratt & Sons das Magnesiaverfahren seit 1883 aufnahmen, so waren sie dabei durch die englischen Handelsverhältnisse begünstigt, welche ihnen einen billigen Magnesit von Euböa lieferten und einen offenen Markt für Chlormagnesium boten, so daß sie den Erfolg des Magnesiaverfahrens nicht von der Wiedergewinnung des Chlors und der Magnesia, sondern von dem Preise für das nebenbei fabrizierte Chlormagnesium konnten abhängig sein lassen.

Für Deutschland dürfte das Magnesiumverfahren unter solchen Bedingungen sehr wenig Aussicht haben, eingeführt zu werden, weil in Stafsfurt große Quantitäten von MgCl<sup>2</sup> als Nebenprodukt gewonnen werden.

Neueste  
Aussichten  
auf Chlor-  
gewinnung.

Aber wenn man auch noch bis Juli 1887 die Produktion von Chlor aus Chlormagnesium für zu kostspielig und unpraktisch hielt, so ist diese Frage doch seit August 1887 in eine neue Phase eingetreten, und zwar durch eine vertrauliche Mitteilung des Herrn A. R. Pechiney in Salindres, Gare, dessen unermüdlischen Bemühungen es gelungen ist, ein Verfahren auszuarbeiten, mit dem er praktische Erfolge zu erzielen hofft. Zwar datieren seine diesbezüglichen Patente, die er in Gemeinschaft mit Weldon nahm, schon von 1884 her, doch scheint er das Verfahren erst jetzt in eine praktische Form gebracht zu haben.

Pechiney's  
Verfahren.

Seine Patentschrift über ein Verfahren zur Darstellung von Chlor aus teilweise entwässertem Magnesiumoxychlorid<sup>2)</sup> enthält folgende Angaben:

Weldon's Patent von 1881 auf Nutzbarmachung des im

<sup>1)</sup> Engl. Patent 1703 vom 30. April 1879.

<sup>2)</sup> Pechiney und Weldon, D. R. P. 31 671 vom 8. August 1884, Klasse 12, auf Chlordarstellung aus entwässertem Magnesiumoxychlorid mit weniger als 6 Äq. Wasser.

Chlormagnesium enthaltenen Chlors besteht darin, daß zu einer Lösung von  $MgCl_2$  freies  $MgO$  zugesetzt wird, wodurch die Lösung in ein festes Magnesiumoxychlorid verwandelt wird, welches mindestens 6 Mol.  $H_2O$  enthält. Die Gegenwart dieser 6 Mol. Wasser bewirkt, daß beim Erhitzen im Luftstrome nur wenig freies Chlor, sondern meistens freies  $HCl$  entsteht.

Ganz anders, und zwar viel günstiger, gestaltet sich das Ergebnis, wenn man das Magnesiumoxychlorid zuerst bei verhältnismäßig niedriger Temperatur röstet, um einen Teil des Wassers zu verflüchtigen, so daß ein weniger Wasser enthaltendes Oxychlorid, als bisher verwendet wurde, entsteht. Wenn man dieses getrocknete Oxychlorid dann in einem zweiten Stadium bei Zutritt von Luft auf genügend hohe Temperatur erhitzt, so wird von dem Chlor des  $MgCl_2$  beinahe 60 % in freiem Zustande, der Rest als  $HCl$  entwickelt.

Das entstehende  $MgO$  kann zum Sättigen der kondensierten Salzsäure benutzt werden, um wieder Oxychlorid darzustellen, oder es kann den Kreislauf durch Absorption von Chlor wieder von neuem beginnen.

Zur Ausführung dieses Verfahrens empfiehlt es sich, die Chlormagnesiumlauge so weit zu konzentrieren, daß sie bei weiterem Erhitzen anfangen würde, Salzsäuredämpfe abzugeben und dann erst die Magnesia zuzusetzen, um die Bildung von Oxychlorid zu veranlassen; auch ist es günstig, den Zusatz des  $MgO$  in der Siedehitze vorzunehmen. Die Quantität der Magnesia soll so groß sein, daß das entstehende Oxychlorid beim Erhitzen nicht merklich erweicht. Zuweilen genügt dafür schon  $\frac{1}{2}$  Äquivalent, aber am günstigsten scheint das Verhältnis von gleichen Molekülen  $MgO$  und  $MgCl_2$  zu sein. Ein Überschufs an  $MgO$  hat weiter keine schädlichen Folgen, als daß man später eine um so viel größere Masse zu erhitzen hat.

Nachdem die Mischung bewirkt ist, läßt man unter stetem Umrühren erstarren und erhält dadurch kleine Stücke von richtiger Beschaffenheit für die weitere Behandlung.

Das Vortrocknen oder Rösten des Magnesiumoxychlorids geschieht am besten zwischen den Temperaturen 150 bis 200° C., und dabei entwickelt sich schon immer etwas Salzsäure.

Das Erhitzen im Luftstrom bis auf sehr hohe Temperatur läßt sich am besten in dem speciell dafür konstruierten Apparat\*)

Pechiney's  
erster Ofen.

\*) Pechiney, D. R. P. 30841 vom 1. Juli 1884, Klasse 12.

ausführen. Derselbe besteht aus vier senkrechten Muffeln oder Arbeitskammern mit sehr dicken Wänden, welche abwechselnd oben und unten miteinander kommunizieren. Neben diesen Kammern sind zwei Wärmespeicher vorhanden, wie bei Regenerativöfen, welche durch die abziehenden Feuergase abwechselnd erhitzt werden. Man läßt die Feuergase abwechselnd in der einen oder der anderen Richtung durch die Muffeln streichen, deren Wandungen als Wärmequelle für die zu erheizenden Substanzen dienen sollen. Sobald die Muffelwände genügend stark glühend sind, giebt man den Feuergasen eine andere Richtung und füllt den zu erheizenden Körper ein. Wenn die Zersetzung desselben durch die in den Wänden aufgespeicherte Wärme vollendet ist, entleert man die Kammer, erhitzt und beschickt sie von neuem.

Der Patentanspruch erstreckt sich auf einen Ofen zur Erhitzung fester Substanzen ohne Berührung mit den Verbrennungsgasen, zum Zersetzen chemischer Verbindungen bei hohen Temperaturen mit oder ohne gleichzeitige Einwirkung von Luft, Wasserdampf oder anderen Gasen, hauptsächlich zur Zersetzung der Chloride des Mangans, der Magnesia und anderer in die betreffenden Oxyde und in freies Chlor oder Salzsäure, — bestehend in Kammern mit sehr dicken Wänden, welche durch die Flamme eines Regenerativofens erhitzt und dann mit dem zu zersetzenden Stoffe gefüllt worden, während man Luft oder Wasserdampf hindurchleiten kann.

Pechiney's  
Konden-  
sator.

Pechiney hat ferner einen Apparat patentiert\*), um die aus dem eben beschriebenen Ofen entwickelten Gase zu kondensieren. Derselbe besteht aus einem Sandsteinturm, ähnlich den gewöhnlichen Salzsäurekondensatoren von quadratischem oder rechteckigem Querschnitt, welcher mit horizontalen oder schwach geneigten Glasröhren durchsetzt ist, durch welche kaltes Wasser fließt.

Der Patentanspruch bezeichnet einen Oberflächenkondensator oder Kühler für metallangreifende Gase und Dämpfe, bestehend aus der Verbindung von Glasröhren mit besonderen Querröhren und Rinne.

Pechiney's  
zweiter  
Ofen.

Endlich hat Pechiney seinen Muffelofen noch dadurch ver-

\*) D. R. P. 34397 vom 31. Mai 1885, Klasse 12. Die dazu gehörigen Zeichnungen sind im Journal of the Society of Chem. Ind. 1887, p. 783 reproduziert. Chem. Ind. 1886, p. 131.

bessert, daß er die Heizvorrichtung beweglich machte<sup>1)</sup>. Der Patentanspruch beschreibt einen Ofen zur Zersetzung von Metallchloriden, um Chlor daraus zu erhalten, bestehend in Arbeitskammern mit dicken Wänden, die durch die Flamme eines beweglichen Gasbrenners erhitzt werden. Der Gasbrenner besteht aus einem mittleren Kanal für das Heizgas und zwei seitlichen Kanälen für die Verbrennungsluft, welche durch die abziehenden Feuergase vorgewärmt wird. Die Verbrennung findet in Form einer Stichflamme statt, welche in die zu erhitzende Kammer gerichtet wird. Der ganze Brenner kann auf einer Schiebebühne von einer Kammer zur andern geschoben werden.

Bis Anfang 1888 scheint Pechiney seine Apparate derart vervollkommen zu haben, daß er damit zufriedenstellende Resultate erreichte.

Kürzlich hat Herr Professor James Dewar einen ausführlichen Bericht<sup>2)</sup> über den gegenwärtigen Stand des Pechiney'schen Verfahrens gegeben, und hat auch Herr Dr. Grüneberg von der Firma Vorster & Grüneberg in Köln durch eigene Anschauung in Salindres sich Kenntnis davon verschafft<sup>3)</sup>. Aus beiden Berichten ergibt sich folgendes:

Zustand  
Ende 1887.

W. Weldon gab 1884 die Anregung zu der heute vorliegenden Methode der Chlorgewinnung aus Chlormagnesium, welche seit seinem Tode mit bewunderungswürdiger Beharrlichkeit von A. R. Pechiney in Salindres verfolgt und verbessert worden ist, bis sie uns endlich heute als lebensfähiger Prozeß entgegentritt. An der Entwicklung desselben nahm außerdem auch noch Boulouvard teil, wie aus einem Briefe von Weldon hervorgeht<sup>4)</sup>.

Das Verfahren setzt sich in Salindres aus folgenden fünf Operationen zusammen:

1. Auflösen von Magnesia in Salzsäure,
2. Bereitung des Magnesiumoxychlorids,
3. Zerkleinern und Absieben desselben,
4. Trocknen desselben,
5. Zersetzung des trockenen Oxychlorids.

Die erste Operation fällt natürlich fort, wenn man fertige

<sup>1)</sup> D. R. P. 35227 vom 20. August 1885. Die dazu gehörigen Zeichnungen sind im Journal of the Soc. of Chem. Ind. 1887, p. 783 reproduziert. Auch Chem. Ind. 1886, p. 196.

<sup>2)</sup> Journal of the Society of Chem. Industry 1887, p. 775—790 und 1888, p. 10.

<sup>3)</sup> Chem. Industrie 1888, p. 98.

<sup>4)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 526.

Chlormagnesiumlauge zur Verfügung hat. Dieselbe wird bis zu einem Gehalt von 50 %  $MgCl^2$  eingedampft und dann noch heiß auf einem großen, tellerförmigen, um vertikale Achse drehbaren Herde<sup>1)</sup>, welcher mit starkem Rührwerk versehen ist, mit Magnesiumoxyd vermischt. Die Reaktion vollzieht sich schnell, die Masse erhitzt sich, wird bald steif und schliesslich steinhart.

Man gebraucht für 1 Äq.  $MgCl^2$  ungefähr  $1\frac{1}{3}$  Äq. Mg O.

Ein Muster von Nasses Oxychlorid hatte folgende Zusammensetzung:

Wasser . . . . .	= 41,16 %	
$MgCl^2$ . . . . .	= 35,00 - ; = 26,16 % Cl = 1,346 Äq. gegen	
MgO . . . . .	= 19,84 -	MgO
Verunreinigungen	= 4,00 -	
	100,00 %.	

Dieses Oxychlorid enthält ungefähr 6 Äq. Wasser.

Das Oxychlorid, welches Klumpen bis zu Faustgröße bildet, wird, indem es zwei Walzen passiert, auf eine Korngröße gebracht, welche bei der späteren Glühoperation ein leichtes Durchdringen der Luft gestattet. Das zerkleinerte Material wird abgeseibt, die feineren Teile wandern zur ersten Operation zurück, während nur Stücke von etwa Walnuszgröße zur späteren Verwendung kommen.

Der Wassergehalt dieses Oxychlorids<sup>2)</sup> würde die daraus zu entwickelnde Salzsäure zu sehr verdünnen und auch die Erzeugung von Chlor erschweren, muß daher durch Austrocknen der Masse vermindert werden. Das Trocknen darf aber nur bei einer Temperatur von 250 bis höchstens 300° C. geschehen, weil sonst zu viel Salzsäure ausgetrieben wird.

Diese Operation vollzieht sich in einem Trockenkanal von etwa 1 m □-Querschnitt, welcher von den heißen Gasen der später zu beschreibenden Zerlegungsöfen durchzogen wird. Zu dem Zwecke werden die Brocken des Magnesiumoxychlorids auf eiserne Wagen verteilt, welche im Querschnitt etwas kleiner sind als der Trockenkanal, letzteren auf Schienen passieren. Der Kanal ist am vorderen und hinteren Ende mit Schleusenvorrichtungen versehen, welche gestatten, die Wagen hinein- und herauszuschieben, ohne den Zug der Gase zu stören<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Abbildung im Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 777.

<sup>2)</sup> Nach Grüneberg beträgt der Wassergehalt des nassen Oxychlorids 15 bis 20 %.

<sup>3)</sup> Abbildung siehe Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 779.

Im Interesse eines schnellen Trocknens ist es erforderlich, daß das Material locker dem heißen Gasstrom ausgesetzt wird; dies wird erreicht durch Schichtung desselben in Lagen von 5—6 cm Höhe in eine Anzahl Etagen der Wagen, deren jede oberhalb des Materials noch freien Raum für Durchgang der Gase behält. Eine sinnreiche Vorrichtung ermöglicht dies\*).

Die Wagen mit der so ausgetrockneten Masse werden, nachdem sie den Kanal verlassen, durch einen Aufzug auf die Zerlegungsöfen gehoben, um von hier aus die letzteren zu beschicken.

Folgende Tabelle giebt Aufschluß über den Vorgang des Trocknens, bei welchem etwa 60 % des Wassers ausgetrieben werden:

% Cl im Oxychlorid		% H <sup>2</sup> O im Oxychlorid		Während des Trocknens ausgetrieben, in % des nassen Oxychlorids	
nafs	trocken	nafs	trocken	Cl	H <sup>2</sup> O
26,73	32,80	44,27	30,89	1,12	44
25,91	32,05	44,07	29,81	4,67	49
25,80	32,73	45,03	27,97	7,43	55
26,16	33,30	45,16	27,09	6,60	57

Im Durchschnitt geben 100 Gew.-Tl. nasses Oxychlorid 73,36 Gew.-Tl. getrocknetes Oxychlorid von folgender Zusammensetzung: Trocknes  
Oxychlorid.

Wasser . . . . .	= 15,86 Gew.-Tl.	=	21,62 %
Mg Cl <sup>2</sup> . . . . .	= 32,00 „	=	44,55 „
Mg O . . . . .	= 20,81 „	=	28,36 „ = 1,51 Äquiv.
Verunreinigungen	= 4,00 „	=	5,47 „
	= 73,36 Gew.-Tl.	=	100,00 %
Chlorgehalt . . . . .	= 24,43 „	=	33,3 „

Dies Oxychlorid enthält nur noch 2,5 Äquivalente Wasser.

Da diese poröse Masse ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, so kann sie nicht in geschlossenen Retorten von außen erhitzt werden, sondern die Erhitzung muß durch strahlende Wärme in dickwandigen Zellen geschehen, deren Wände vorher zum Glühen

\*) Eine Abbildung der Vorrichtung zum schnellen Füllen der Etagenwagen siehe Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 781.

Zersetzungs-  
öfen. gebracht worden sind. Die dazu dienenden Öfen\*), von welchen 2 ein System bilden, sind mit Regeneratoren zu vergleichen, welche abwechselnd durch die Gase eines Generators geheizt und zwischenzeitlich mit Magnesiumoxychlorid beschickt, zur Zerlegung desselben dienen. Sie bilden größere Heizkörper von 3 m Höhe, 3 m Breite und 1 m Tiefe, welche je 9 vertikale Heizkammern von 3 m Höhe, 1 m Länge, aber nur 8 cm Weite enthalten.

Zwischen den Generatoren und diesen Öfen ist ein dritter Ofen eingeschaltet, welcher, auf Schienen laufend, und auf diesen abwechselnd vor den einen oder anderen der Zerlegungsöfen transportierbar, dazu dient, die zum Verbrennen der Generatorgase erforderliche heiße Luft zu erzeugen, um dieselbe mit ersteren zu mischen. Er wird abwechselnd stets mit dem Zerlegungsöfen verbunden, welcher vorgeheizt werden soll, bringt denselben auf die erforderliche Temperatur und empfängt die Verbrennungsgase, nachdem sie hier ihre Wirkung geübt, zurück; dieselben umspülen sodann seine Lufterhitzungskanäle von außen, um sodann, nachdem sie hier ihre Aufgabe erfüllt, in den oben beschriebenen Trockenkanal abzugehen. Für diese abwechselnde Zu- und Abführung der Gase sind mannigfache Rohrverbindungen und Verschlüsse erforderlich, welche aber, elegant konstruiert, gut funktionieren.

Sind die Heizkammern eines der Zerlegungsöfen auf helle Rotglut erhitzt, so wird der beschriebene Zwischenofen entfernt, mit dem zweiten Zerlegungsöfen verbunden, und die Beschickung der Heizkammern mit getrocknetem Magnesiumoxychlorid geht vor sich. Sie ist schnell geschehen, denn oberhalb derselben befinden sich Fülltrichter, welche durch Öffnung eines Schiebers das Material in einigen Sekunden in die Kammer hinabgleiten lassen.

So geschehen, werden die Füllöffnungen gedichtet und nun der Apparat an das ganze System zur Kondensation und Absorption des Chlorgases angeschlossen. Ein gleichmäßiger Luftstrom wird durch die Retorten durchgesogen, wobei das Oxychlorid, welches nach Grüneberg nur noch 5–6 % Wasser enthält, den größten Teil seines Chlors als solches, teilweise aber auch in Form von Salzsäure abgibt. Das Gasgemisch wird nun am oberen Teile des Apparates abgeführt und gelangt zuerst in

\*) D. R. P. 35 227 vom 20. August 1885, siehe auch die Abbildungen im Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 783. Chem. Ind. 1886, p. 196.

einen eigenartig konstruierten Kühler<sup>1)</sup>. Derselbe besteht aus einem kleinen Sandsteinturm, welcher von 180 nahezu horizontal liegenden Glasröhren von etwa 3 em Durchmesser durchzogen ist, durch welche das Kühlwasser nachher fließt. Die Glasröhren sind sämtlich nach einer Seite geneigt, alle mit Zulaufhahn und Ablaufventilen versehen, letztere so konstruiert, daß beim Springen einer Röhre dieselbe sich sofort selbstthätig schließt, um der Luft den Eintritt zu verwehren. Nach den Versicherungen der Betriebsführer soll das Springen der Röhren selten eintreten. In diesem Apparate kondensiert sich schon ein Teil der Salzsäure, während der Rest sich in den nun folgenden Bombons ansammelt. Die erhaltene Salzsäure zeigt im Durchschnitt 12° Baumé.

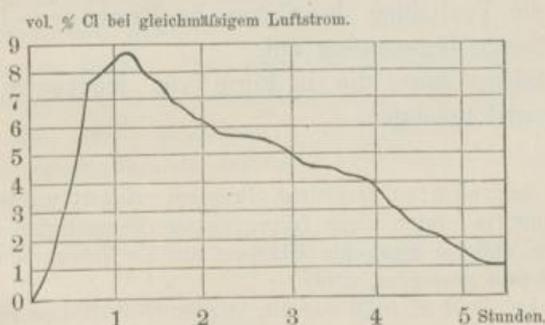
Kühler.

Das Chlor wird in Salindres zur Fabrikation von chlorsaurem Kali verwendet.

Chlorgas.

Die ganze Anlage wird durch Aspiration betrieben, und da der Aspirator hinter der Anlage für chlorsaures Kali liegt, riecht man an keiner Stelle eine Spur von Chlor. Die Hauptentwicklung des Gases findet schon nach einer Stunde statt, indem dann die Gase nach Dewar 6—8, nach Grüneberg 8—9 vol. % Chlor zeigen, während nach 5 Stunden nur noch 1 % vorhanden ist; beim Deacon-Prozess zeigen die Gase bekanntlich 8—10 % im Durchschnitt.

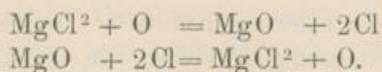
Dewar teilt eine Chlorkurve mit<sup>2)</sup>, welche den Verlauf der Chlorentwicklung während des Erhitzens veranschaulicht:



Die Zersetzung des Chlormagnesiums ist jedoch keineswegs ganz einfach. Dewar teilt mit, daß schon Davy und Graham die beiden Reaktionen kannten:

<sup>1)</sup> D. R. P. 34397 vom 31. Mai 1885. Siehe auch Abbildung im Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 783. Chem. Ind. 1886, p. 131.

<sup>2)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 782.



Damit nun überwiegend die erstere Reaktion eintrete, ist sehr hohe Temperatur und ein Überschufs an Sauerstoff nötig. Der erste Gedanke, um das Chlorgas reicher an Chlor zu machen, weniger Luft durch die Zersetzungskammern zu ziehen, ist daher nicht ohne gleichzeitige Veränderung der anderen Bedingung ausführbar. Wohl aber könnte man, wie Pechiney, Wright und Dewar vorgeschlagen, den Luftstrom von der zweiten Stunde ab allmählich verringern, um den Chlorgehalt der Gase gegen Ende der Operation zu vergrößern. Gegenwärtig arbeitet Pechiney mit einer Temperatur von ungefähr 1000° C., glaubt aber bessere Resultate erreichen zu können, wenn die Retorten vorher auf Weißglut erhitzt werden.

Entleerung. Sobald die Gasentwicklung beendet ist, findet das Entleeren der Retorten resp. Heizkammern am Fusse derselben statt. Die glühende Magnesia wird dann künstlich gekühlt und nach dem Kühlen ausgesiebt. Hierbei finden sich ungefähr 7 % Stücke mit einem Chlorgehalt von 14 %, während das Mehl nur 3 % enthält. Die chlorreicheren Stücke wandern zurück in die Zerlegungskammern, für die feineren Massen mögen sich anderweitige Verwendungen finden, z. B. als basisches Material für den Thomas-Prozess, für Cement u. dergl. mehr, wie auch von Wright vorgeschlagen.\*)

Kritik. Über die Verteilung des Chlors im Pechiney-Prozess stellt Dewar folgende Berechnung auf:

Von 100 kg Chlor, die in Form von trockenem Oxychlorid in den Apparat gelangen,

\*) Hier mag auch an diejenigen Prozesse erinnert werden, welche aus Chlormagnesium in erster Linie feuerfestes Ofenmaterial oder Cement ergeben sollen, und bei denen die Salzsäure nur als Nebenprodukt gilt, wenn dieselbe überhaupt gewonnen wird:

Ramdohr, D. R. P. 9473 vom 19. August 1879 (Klasse 18). Chem. Ind. 1880, p. 279.

Ramdohr, D. R. P. 11 540 vom 9. Oktober 1879 (Klasse 75). Chem. Ind. 1880, p. 425.

Solvay, Engl. Pat. 840 vom 25. Februar 1880. Chem. Ind. 1881, p. 126.

Ramdohr, D. R. P. 11 746 vom 7. März 1880 (Klasse 18).

Ramdohr, D. R. P. 16 271 vom 1. März 1881 (Klasse 18). Chem. Ind. 1882, p. 91.

Ramdohr, D. R. P. 19 259 vom 6. September 1881 (Klasse 75). Chem. Ind. 1882, p. 323.

verbleiben in den Rückständen . . .	=	15,00 %
werden als freies Cl erhalten . . .	=	45,28 -
werden als Salzsäure erhalten . . .	=	39,77 -
		100,00 %.

Aber diese 100 kg Chlor kommen von 107 kg Chlor in Gestalt von nassem Oxychlorid her, daher hat man:

Chlorverlust während des Trocknens . . .	=	6,60 %
Chlor in den Rückständen . . . . .	=	14,00 -
Freies Chlor . . . . .	=	42,25 -
Chlor als Salzsäure erhalten . . . . .	=	37,15 -
		100,00 %.

Nimmt man nun noch 5 % Chlorverlust an durch Verstärkung, unvollständige Kondensation und Absorption, durch Undichtigkeiten etc., so erhält man folgende Übersicht:

Absoluter Chlorverlust	} während der Manipulationen = 5,00 %	} = 11,27 %
Chlor, welches wieder in den Prozessen eingeht	} in den Rückständen = 13,30 %	} = 48,59 -
Chlor im freien Zustande erhalten . . . . .		= 40,14 -
		100,00 %.

Verteilung des Chlors.

Um 40,14 kg freies Chlor zu erzeugen, muß man also 100 minus 48,59 oder 51,41 kg Chlor aufwenden, mithin beträgt die Ausbeute von freiem Chlor 78 % der aufgewendeten Menge.

Ein Pechiney-System, bestehend aus 2 Öfen mit je 9 Kamern (und dem beweglichen Brenner), sollte in 24 Stunden 1000 kg Chlorgas liefern und zwar in 3 Operationen in jedem Ofen, oder im ganzen in 6 Operationen zu je 170 kg getrocknetem Oxychlorid. Man erhält gegenwärtig aber nur erst 720 bis 760 kg Chlor. Die Gestehungskosten derselben berechnet Pechiney nach Dewar wie folgt:

Kostenberechnung.

Kohle für den Trocken- u. Zersetzungs-	
ofen . . . . .	= 3300 kg
Kohle für mechanische Arbeit . . .	= 500 -
Kohle für Konzentrieren der MgCl <sup>2</sup> -	
Lauge . . . . .	= 500 -
	4300 kg à 12 fr. = 51,60 fr.
Arbeitslöhne . . . . .	= 74,00 -
Reparaturen . . . . .	= 20,00 -
Verlust an Magnesia . . . . .	= 5,00 -
	Im ganzen für 740 kg Chlor = 150,60 fr.

Oder für 1000 kg Chlor: 209,20 fr.

Wenn aber derselbe Apparat infolge höherer Temperatur statt 740 kg Chlor 1000 kg pro Tag lieferte, so würden die Kosten betragen:

Kohle, 6000 kg à 12 fr. . . . .	=	72 fr.
Arbeitslöhne . . . . .	=	74 -
Reparaturen . . . . .	=	20 -
Magnesiaverlust . . . . .	=	7 -
		<hr/>
1000 kg Chlor	=	173 fr.

Mit einem neuen verbesserten Apparat, welcher anfangs 1888 noch im Bau war und der 6000 kg Chlor pro Tag liefern soll, hofft Pechiney, den bisherigen Kohlenverbrauch, welcher einen Hauptfaktor in seiner Fabrikation bildet, auf  $\frac{2}{3}$  des seitherigen zurückzuführen und dadurch folgende Kostenberechnung aufstellen zu können:

Kohle, 4000 kg à 12 fr. . . . .	=	48 fr.
Arbeitslöhne . . . . .	=	45 -
Reparaturen . . . . .	=	20 -
Magnesiaverlust . . . . .	=	5 -
		<hr/>
1000 kg Chlor	=	118 fr.

Wenn nun noch in Salindres die Kohle blofs so viel kostete, wie in England, nämlich etwa 6 fr. pro Ton, so würde sich folgender Gestehungspreis berechnen:

Kohle, 4000 kg à 6 fr. . . . .	=	24 fr.
Arbeitslöhne . . . . .	=	45 -
Reparaturen . . . . .	=	20 -
Magnesiaverluste . . . . .	=	5 -
		<hr/>
1000 kg Chlor	=	94 fr.

Ebenso niedrig setzt Dewar auch die Kosten für 1 Ton Chlor mit Weldon-Prozefs in England an. Weldon berechnete<sup>1)</sup> unter gewissen Voraussetzungen die Selbstkosten für 1 Ton Chlorwasserstoffgas in England zu 56 Mk. Während aber mit dem Weldon-Prozefs nur 33 % der aufgewendeten Salzsäure in Chlor übergeführt wird, ergibt der Pechiney-Prozefs eine Ausbeute von 78—80 %. Danach stellt Dewar folgenden Vergleich auf:

<sup>1)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 434.

1000 kg Chlor kosten in England:

Vergleich.

	mit Weldon:	mit Pechiney:
Kosten für 1 t Cl, 94 fr . . . . .	= 75 Mk.	= 75 Mk.
Wert von $3\frac{1}{3}$ t HCl-Gas zu 56 Mk. . . . .	= 186 „	
Wert von $1\frac{1}{3}$ t HCl-Gas zu 56 Mk. . . . .		= 74 „
Kosten für 1000 kg Cl mit Weldon = 261 Mk.		= 149 Mk.
„ „ „ mit Pechiney = 149 „		

Ersparnis pro 1000 kg Cl . . . . . = 112 Mk. zu Gunsten des Pechiney-Verfahrens.

Eine andere Kostenberechnung für verschiedene Prozesse und verschiedene Gegenden ohne Berücksichtigung der Arbeitslöhne hat Grüneberg mitgeteilt:

1000 kg Chlor kosten:

nach Weldon	374 fr. in Salindres
„	358 fr. in Newcastle
„ Pechiney	131 fr. in Salindres*)
„	115 fr. in Stafsfurt
„	283 fr. in Newcastle bei Anwendung von Stafsfurter Chlormagnesium
„	270 fr. wenn Chlormagnesium in Newcastle zum Teil aus der beim Magnesiaprozess gewonnenen Salzsäure und der dabei abfallenden Magnesia hergestellt wird.

Bei einer event. Verbindung des neuen Chlorprozesses mit dem Ammoniaksodaprozess, wenn man nämlich das hierbei entfallende Chlorammonium mit Magnesia zerlegen wollte, würden 1000 kg Chlor nur 62 fr kosten. Doch ist es fraglich, ob die, wie oben beschrieben, aus dem Chlormagnesium gewonnene Magnesia energisch genug auf das Chlorammonium einwirkt, um dessen Zerlegung glatt und schnell durchzuführen.

Die angeführten Zahlen erweisen zur Genüge die Wichtigkeit dieses Prozesses für die gesamte chemische Großindustrie, namentlich für die Stafsfurter Industrie.

\*) Da Pechiney hofft, die Gesteungskosten mit dem neuen Apparat auf 118 fr. oder ohne Arbeitslöhne auf 73 fr. per 1000 kg Chlor zu reduzieren, so will Grüneberg die mitgeteilten Zahlen für andere Betriebsstätten dementsprechend herabsetzen.

Chlor-  
magnesium.

Wie Weldon vorschlug, in seinem Chlor-Prozess statt des Kalkes Magnesia anzuwenden, so schlug er auch vor, die Chlorammoniumlauge der Ammoniaksodafabrikation nicht mit Kalk, sondern mit Magnesia zu zersetzen.<sup>1)</sup>

Pechiney hat Apparate dafür patentiert. Aber man kann die Destillation auch mit Kalk vornehmen, und die Chlorcalciumlauge nachträglich, wie Chance gezeigt hat, durch Behandlung mit Kohlensäure unter Druck bei Gegenwart von Magnesia in Chlormagnesiumlauge überführen. Leider nur ist dazu frisch gefälltes Magnesiahydrat erforderlich, da, wie Stafsfurter Erfahrungen gelehrt haben, gebrannte Magnesia wegen ihrer Abneigung, Wasser aufzunehmen, auch nur höchst unvollständig in diese Reaktion eintritt<sup>2)</sup>. Die Verwendung von Magnesia in der Ammoniaksodafabrikation ist aber noch keine so sehr dringende Frage, denn bei der Verarbeitung der Stafsfurter Salze, sowie bei der Gewinnung von Kochsalz aus Meerwasser werden große Mengen von Chlormagnesiumlauge gewonnen, welche bislang trotz aller Patente und Vorschläge keine industrielle Verwendung zur Chlorgewinnung gefunden haben. Dennoch war man sich lange darüber klar, daß, wenn die Nutzbarmachung des Chlors dieser Laugen gelingen sollte, diese Thatsache eine vollständige Revolution in gewissen Zweigen der chemischen Industrie hervorrufen würde.

Hake<sup>3)</sup> führt bei Besprechung der Stafsfurter Industrie an, daß jährlich 6 000 000 Kubikfuß Mutterlauge erzeugt werden, welche ca. 150 000 Tons  $MgCl^2$  enthalten<sup>4)</sup>. Die Hälfte davon

<sup>1)</sup> Solvay sprach auch davon in seinem französischen Patent 95558, dem englischen 1525, beide vom 18. Mai 1872, und dem entsprechenden D. R. P. 833 vom 17. Juli 1877. Trotzdem wurde dies Verfahren in einer leichten Variante von neuem patentiert von Closson, Engl. Pat. 4253 vom 20. Oktober 1879. (Chem. Ind. 1880, p. 354.)

<sup>2)</sup> Mit Rücksicht hierauf ist das Verfahren der Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall-Stafsfurt zu erwähnen, Magnesiahydrat aus Chlormagnesiumlauge durch Behandlung mit Calciumoxychlorid darzustellen, D. R. P. 20277 von 1882.

<sup>3)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 150.

<sup>4)</sup> Nach den Sitzungsberichten des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes in Preußen 1887, p. 22 schon 200 000 Tons. Nach einer gütigen Privatmitteilung des Herrn Kommerzienrates Dr. G. Borsche in Leopoldshall-Stafsfurt wurden anfangs 1888 täglich 55 000 Ctr. Karnallit mit 20–26 %  $MgCl^2$  gefördert. Zu 26 %  $MgCl^2$  angenommen entspricht dies einer jährlichen Produktion von 257 000 Tons  $MgCl^2$ , die in Form von Lauge gewonnen werden. Davon werden etwa 20 000 Tons verkauft, so daß pro Jahr 237 000 Tons Chlormagnesium unbenutzt wegfließen.

wird gewonnen, die andere Hälfte aber läuft in den Fluß ab mit 300 000 Pfund Brom. Dabei ist die Chlormagnesiumlauge etwa so konzentriert, wie die in Salindres durch Auflösen von Magnesia in Salzsäure bereitete.

In Stafsfurt würden daher nach Dewar 1000 kg Chlor nach dem Pechiney-Verfahren höchstens etwa 100 Mk. kosten, oder halb so viel als der gegenwärtige Preis beträgt.

Wenn auch die jahrelangen Bemühungen von Weldon, Pechiney und Boulouvard jetzt endlich mit Erfolg gekrönt werden, und ihr Verfahren namentlich für die Stafsfurter Industrie hervorragende Bedeutung erlangen kann, so bleibt doch noch viel zu thun übrig.

Die Verbesserungen haben sich hauptsächlich auf folgende Punkte zu erstrecken: Verbesserungen.

1. Verminderung des Chlorverlustes,
2. Vermehrung der Ausbeute an Chlor,
3. Verminderung der in den Rückständen verbleibenden Chlormenge.

Hierzu würde es vor allem nötig sein, die anzuwendende Temperatur auf über 1000° C. zu erhöhen. Aber es sind auch noch andere Umstände zu berücksichtigen. Bislang ist es nach R. Hasenclever<sup>1)</sup> noch nicht gelungen, mit dem Verfahren festen Chlorkalk zu machen und wird dies bei den sehr verdünnten Gasen recht große Schwierigkeiten haben, besonders, wenn es sich darum handelt, den Einfluß der schädlichen Gase, wie der Kohlensäure, fernzuhalten.

Nun hat zwar Hewitt<sup>2)</sup> angegeben, daß er mit Chlorgas vom Hurter-Deacon-Prozess mit nur 5 vol. % Cl 36prozentigen Chlorkalk erhalten hätte, aber es erfordert immer besondere Vorsichtsmaßregeln, um mit Hurter-Deacon-Gas, welches nach E. K. Muspratt<sup>3)</sup> etwa 9—10 vol. % Cl enthält, hochgradigen Chlorkalk herzustellen<sup>4)</sup>. Viel besser eignet sich das Pechiney-Gas daher zur Fabrikation von chlorsaurem Kali, da hierbei ein kleiner Gehalt des selbst stark verdünnten Chlorgases an Kohlensäure gar keinen Anstoß erregt.

<sup>1)</sup> Chem. Ind. 1888, p. 100.

<sup>2)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 311.

<sup>3)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 789.

<sup>4)</sup> Hewitt will sogar starken Chlorkalk mit einem Gase herstellen, welches nur 3 vol. % Chlor enthält, aber es darf weder Wasserdampf noch Kohlensäure enthalten, was bei so verdünntem Gase schwer zu erreichen ist.

Für beide Zwecke würde es aber natürlich ein großer Gewinn sein, wenn es Pechiney gelänge, den Chlorgehalt seines Gases durch entsprechend regulierte Luftführung zu erhöhen.

Anlagekosten.

Nach Dewar berechnet Pechiney die Kosten für Errichtung einer Weldon-Anlage in Salindres, welche täglich 1000 kg Chlor erzeugt, zu 60000 fr., während eine Anlage für seinen eigenen Chlorprozess mit derselben Leistungsfähigkeit 120000 fr. kosten würde, also doppelt so viel.

Wie in der Ammoniaksoödaindustrie der Erfolg Solvay's einerseits den früheren — wenn auch fehlgeschlagenen — Versuchen erhöhte Bedeutung verlieh, und andererseits zu neuen Parallelversuchen anspornte, so veranlafte in der Chlorindustrie der Erfolg Pechiney's, daß man den älteren Versuchen, Chlormagnesium zu zersetzen, wieder erneute Beachtung schenkte und sich bemühte, dieselben den inzwischen gesammelten Erfahrungen gemäß nach allen Richtungen hin zu vervollkommen.

Geschichtliches.

Die Eigenschaft des Chlormagnesiums, sich beim Erhitzen an der Luft zu zersetzen, ist schon seit langer Zeit bekannt. Schon Davy und Graham haben Untersuchungen darüber angestellt.

Im Jahre 1850 machte Dony Fabrikationsversuche zu Berre, aber es gelang ihm nur,  $\frac{2}{3}$  des Chlormagnesiums zu zersetzen<sup>1)</sup>, und auch dies nur auf Kosten eines enormen Kohlenverbrauchs.

Dann zeigte Pelouze, daß Thonerde und Kieselsäure das Chlorcalcium fast vollständig zersetzen können.

Hayden Mozart Baker in New York nahm 1870 Patente<sup>2)</sup> auf industrielle Anwendung dieser Reaktion. Ihm folgte 1871 Weldon mit seinem englischen Patent, und später Solvay mit seinen Patenten seit 1877 (Seite 170), indem er sowohl Chlorcalcium, als Chlormagnesium in Angriff nahm<sup>3)</sup>.

Ferner beschäftigten sich mit der Sache Ramdohr seit 1879 (Seite 190) und 1881 wiederum Weldon<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Lunge u. Naville III, p. 213.

<sup>2)</sup> Französisches Brevet vom 2. August 1870.

<sup>3)</sup> Erstes französisches Brevet 116408 vom 8. Januar 1877, englische Patente 77, 91 und 171 vom 8., 9. und 12. Januar 1877, D. R. P. 1185 vom 20. Februar 1877. (Siehe Seite 170.)

<sup>4)</sup> Engl. Patent 968 vom 7. März 1881. Chem. Ind. 1882, p. 36.

Weldon beschrieb in seinem englischen Patent vom 7. März 1881 folgendes Verfahren: Weldon.

Chlormagnesiumlauge wird so weit konzentriert, daß sie 6 Mol. Wasser auf 1 Mol.  $MgCl^2$  enthält und eben anfängt, Salzsäuredämpfe auszustoßen. Diese Masse enthält dann 108 Gew.-Tl. Wasser auf 95 Gew.-Tl. Chlormagnesium oder 46,8 %  $MgCl^2$ . Er hat aber auch schon gute Resultate mit einer nur 33prozentigen Lösung erhalten.

Diese Lösung wird mit Magnesia gemischt, das hart gewordene Magnesiumoxychlorid in Stücke zerschlagen und in einem Luft- oder Wasserdampfströme erhitzt.

Weldon benutzt dazu acht eiserne, mit säurefreiem Material ausgekleidete Cylinder, in denen die Gase cirkulieren.

Die Zersetzung ist aber nie vollständig: die chlorhaltige Magnesia geht in dem Prozeß zurück, während die reine gebrannte Magnesia zu anderen Zwecken verwendet werden soll.

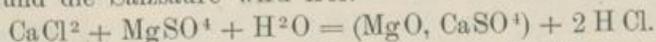
Ramdohr nahm 6 Monate später, am 6. September 1881, ein Patent<sup>1)</sup> auf ein sehr ähnliches Verfahren: Ramdohr.

Chlormagnesiumlauge wird auf 40 bis 45° Baumé eingedampft, so daß die Lösung im wesentlichen  $MgCl^2 + 6H^2O$  enthält. In diesem Zustande wird sie mit 4 bis 10 % gemahlenem Magnesit oder künstlich dargestellter kohlensaurer Magnesia vermischt und unter Überleiten von atmosphärischer Luft erhitzt, bis die Entwicklung von Salzsäuredämpfen aufhört.

Dabei soll ein Magnesiumoxychlorid mit 4 bis 10 % Chlorgehalt entstehen, welches er durch Auslaugen unter Druck auf reine Magnesia verarbeitet.

In demselben Jahre 1881 nahm auch G. Eschellmann<sup>2)</sup> ein Patent mit Rücksicht gerade auf die Stafsfurter Salze auf folgendes Verfahren: Eschellmann.

Beim Erhitzen von Chlorcalcium mit Magnesiumsulfat in Gegenwart von Wasser bildet sich ein basisches Calciummagnesiumsulfat, und die Salzsäure wird frei:



Äquivalente Mengen von Chlorcalcium und Magnesiumsulfat (als Bittersalz oder Kieserit) werden gemahlen, gemischt und mit so viel Wasser angefeuchtet, daß ein steifer Brei entsteht. Die

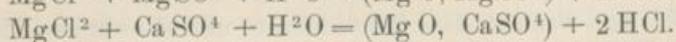
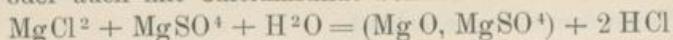
<sup>1)</sup> D. R. P. 19 259 vom 6. September 1881 (Klasse 75). Chem. Ind. 1882, p. 323.

<sup>2)</sup> D. R. P. 17 058 vom 17. Juli 1881. Chem. Ind. 1882, p. 35.

Masse wird darauf in einem geeigneten Ofen mäfsiger Glühhitze ausgesetzt. Die dabei entweichende Salzsäure wird in bekannter Weise kondensiert.

Es gelingt durch diesen Prozeß, sämtliche Salzsäure aus dem Chlorcalcium zu gewinnen, so daß der Rückstand nur noch Spuren von unzersetztem Chlorcalcium enthält. Die hierbei gewonnene Säure ist frei von Eisen, Arsen und Schwefelsäure.

In ganz analoger Weise läßt sich die Salzsäure aus dem Chlormagnesium abscheiden, indem man dieses mit Magnesiumsulfat oder auch mit Calciumsulfat behandelt.



Den basischen Rückstand will Eschellmann auf zwei verschiedene Weisen verwenden:

1. Zur Zersetzung der Chlorammoniumlauge der Ammoniak-sodafabrikation, wobei er die abfließende Brühe zur Trocknis eindampfen will, um aus dem Gemisch von Chlormagnesium mit Calcium- oder Magnesiumsulfat sofort wieder Salzsäure zu erhalten, oder
2. Zur Darstellung von reiner Magnesia durch Kochen mit Wasser.

Chlorcalcium tritt mit Calciumsulfat selbst bei heftigstem Glühen nicht in Reaktion.

Pechiney. Hierauf nahm dann Pechiney seit 1884 teils mit Weldon zusammen seine schon erwähnten Patente:

D. R. P. 30 841 vom 1. Juli 1884, Kl. 12.

D. R. P. 31 671 vom 8. Aug. 1884, Kl. 12.

D. R. P. 34 397 vom 31. Mai 1885, Kl. 12.

D. R. P. 35 227 vom 20. Aug. 1885, Kl. 12.

Twynam. Auf ein dem Pechiney'schen ganz analoges Verfahren hat T. Twynam 1885 ein englisches Patent\*) genommen. Er versetzt Chlorcalciumlauge, wie sie bei der Fabrikation von Chlorat abfällt, mit so viel Kalkmilch, daß sich Calciumoxychlorid bilden kann, erhitzt unter Umrühren bis 80° C. und läßt dann abkühlen. Die dabei erhaltenen Krystalle von Calciumoxychlorid werden zuerst gelinde erwärmt, um das Krystallwasser auszutreiben. Beim Erhitzen des zurückbleibenden Pulvers in einem Luftstrom

\*) Engl. Patent 731 vom 9. Januar 1885, Chem. Ind. 1886, p. 112.

entwickelt sich Chlor und Salzsäuregas, in einem Wasserdampfstrom nur Salzsäure. Den zurückbleibenden Ätzkalk will er wieder von neuem benutzen.

Endlich ist hier noch der von Franz Konther patentierte Prozess\*) zu erwähnen. Die Patentschrift besagt: Bekanntlich ist es bisher noch nicht gelungen, Salzsäure in hochprozentiger Form aus dem Chlormagnesium zu gewinnen. Das nachstehend beschriebene Verfahren gestattet nicht nur dies, sondern liefert auch eine fast chlorfreie Magnesia. Konther.

Man mische Chlormagnesium mit mindestens dem Äquivalent Chlorcalcium, also 95 Teile  $MgCl^2 + Aq.$  mit mindestens 111 Teilen  $CaCl^2 + Aq.$  (die Menge des Wassers richtet sich nach der zu erreichenden Stärke der Salzsäure), und erhitzte das Gemisch bis zum Schmelzen. Da das Chlorcalcium noch bei sehr hoher Temperatur Wasser bindet, so kann dasselbe in überhitztem Zustande entweichen und die letzten Reste des noch unzersetzten Chlormagnesiums zersetzen. Es entsteht Magnesia und Salzsäure. Diese wird aufgefangen und kondensiert, jene wird aus der Schmelze durch Auslaugen des Chlorcalciums gewonnen. Die Chlorcalciumlauge wird unter Benutzung der vorhandenen Wärmequellen konzentriert und dann zur Zersetzung neuer Mengen von Magnesiumchlorid verwendet.

Führt man den Prozess so, daß bei dem Schmelzen nur das Krystallwasser des Chlormagnesiums in Betracht kommt, so wird eine 40prozentige Salzsäure gewonnen.

Man kann auch das Chlormagnesium erst durch Glühen in Oxychlorid verwandeln, und dieses, wie oben, mit Chlorcalcium schmelzen.

Setzt man in beiden Fällen Manganoxyd zu, so entweicht nicht Salzsäure, sondern Chlor, welches auf bekannte Weise aufgefangen wird.

Die zurückbleibende Schmelze wird zu ihrer Regeneration, wenn nötig, zu höherer Oxydation des Manganoxyduls an der Luft geglüht, und so viel Salzsäure zugesetzt, daß die Magnesia neutralisiert wird, oder man trennt die Chlorcalciumlauge von dem Manganoxyd und der Magnesia, führt die letztere dann in das doppeltkohlensaure Salz über und trennt dasselbe von den Manganoxiden.

\*) D. R. P. 41 351 vom 20. Januar 1887. Auch Chemische Ind. 1888, p. 12 u. 13.

Letztere werden dann neuerdings mit Gemisch von Chlorcalcium und Chlormagnesium behandelt.

Patentanspruch: Die Darstellung von Magnesia und Salzsäure oder Chlor aus den Chloriden des Magnesiums dadurch, daß man diese oder das Oxychlorid mit Chlorcalcium und Wasser mischt, bis zur Rotglut erhitzt, die dabei entstehende Salzsäure kondensiert und die Magnesia durch Auslaugung des Chlorcalciums gewinnt<sup>1)</sup>, und daß man Gemische der Chloride oder Oxychloride des Magnesiums mit Chlorcalcium unter Zusatz von Oxyden des Mangans event. unter Luftzutritt erhitzt, wodurch dann Chlor frei wird.

Die Aussichten auf einen guten Erfolg des Konther'schen Verfahrens werden indessen in Stafsurt angezweifelt, da die Beimischung von Chlorcalcium durch Zersetzung des Chlormagnesiums eher hinderlich als förderlich sein dürfte. Wenigstens hat man gefunden, daß eine Beimischung von Chlorkalium oder Chlornatrium der Zersetzung des Chlormagnesiums entschieden schädlich entgegenwirkt. Von den Chloralkalien soll sich nur ein geringer Anteil während der Operation verflüchtigen.

Mond  
und  
Eschell-  
mann.

Trotzdem haben gerade auf die Zumischung von nichtflüchtigen Chloralkalien zur Magnesia die Herren Mond und Eschellmann ein Patent angemeldet<sup>2)</sup>. Dieselben bereiten eine Mischung von Magnesia mit 5—10 % ihres Gewichtes Chlorkalium oder Chlornatrium, formen dieselbe unter Zusatz von etwas Pfeifenthon (5—10 %) zu Ziegeln oder Kugeln, erhitzen dieselben auf ca. 400° C. und leiten trockenes Chlorwasserstoffgas darüber. Dabei wird das letztere zersetzt, indem sich Chlormagnesium oder Magnesiumoxychlorid bildet, während der Wasserdampf entweicht. Ohne die Zumischung von Chloralkalien würde der Wasserdampf von der Masse absorbiert werden und beim späteren Erhitzen Veranlassung zur Bildung von Salzsäuredämpfen geben.

Sobald bei dieser ersten Operation Chlorwasserstoffgas unzerlegt zu entweichen beginnt, unterbricht man dieselbe, erhitzt die Masse auf 450—550° C. und leitet einen trockenen Luftstrom darüber: Dabei entweicht alles Chlor nahezu frei von Salzsäuredämpfen.

Die Erfinder wollen den Prozeß auch dadurch kontinuierlich machen, daß sie über die auf 450—550° C. erhitzte ursprüngliche

<sup>1)</sup> Sehr ähnlich den Patenten von Ramdohr und Closson. Seite 194 u. 197.

<sup>2)</sup> D. P. A. No. 1766 vom 12. Januar 1888. Kl. 12.

Mischung einen Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas mit Luft, wie im Deacon-Prozess, leiten. Sie erhalten dabei einen Strom von wasserdampfhaltigem Chlorgas, und als Rückstand bleibt eine Masse, welche mit der angewendeten absolut identisch ist, so daß sie von neuem benutzt werden kann. Das Alkalichlorid unterliegt gar keiner Veränderung. Statt desselben fügen die Erfinder auch Oxyhydrate, Carbonate, Silicate, Aluminate, Bromide, Jodide oder Fluoride den Alkalien zu, die sämtlich durch Salzsäure in Chloride übergehen.

Bei Anwendung von Chlorammoniumdämpfen statt des Chlorwasserstoffgases erhalten die Erfinder zuerst Ammoniakgas und später Salzsäuregas oder Chlor.

Wenn Muspratt auch noch im Juli 1887 auf die Chlor- oder Salzsäuregewinnung aus Chlormagnesium als zu teuer verzichtete, und statt dessen vorzog, das krystallisierte Chlormagnesium an den englischen Markt zu bringen, so haben die Versuche an anderen Orten, so namentlich im Stafsfurter Distrikt, doch ihren Fortgang genommen. In Stafsfurt arbeitet man schon seit etwa 1884 an der direkten Verwertung des Chlormagnesiums und hat bis 1888 auch Erfolge dabei zu verzeichnen.

Chlor-  
magnesium  
in Stafsfurt

Während Pechiney mit Magnesiumoxychlorid operiert, nimmt man im Stafsfurter Distrikt das Chlormagnesium direkt in Angriff, allerdings wesentlich nicht in der Absicht, um Chlor, sondern um Salzsäure darzustellen.

Da die Zersetzung des Chlormagnesiums hauptsächlich eine Kohlenfrage ist, so kommt es darauf an, geeignete Öfen zu konstruieren, und auch das Chlormagnesium selbst in zweckmäßige Form zu bringen.

Um das krystallisierte Chlormagnesium,  $MgCl_2 + 6H_2O$ , welches 53,2 % Wasser enthält, zu trocknen, haben die Kaliwerke Aschersleben ein Verfahren patentiert<sup>1)</sup>, nach welchem sie dasselbe einem tiefen Vakuum unter mäßiger Wärmezufuhr aussetzen, so daß die Temperatur der Masse stets unter ihrem jeweiligen Schmelzpunkt bleibt.

Ofen-  
Patente.

Das Salzbergwerk Neustafsfurt hat Flammöfen konstruiert<sup>2)</sup> mit vertikalen, geneigten und horizontalen Abschnitten,

<sup>1)</sup> D. R. P. 32338 vom 1. Januar 1885, Chem. Ind. 1885, p. 215.

<sup>2)</sup> D. R. P. 36673 vom 25. Septbr. 1885, Chem. Ind. 1887, p. 15.

welche das Salzsäuregas mit den Verbrennungsgasen gemischt entweichen lassen.

Ein anderer Ofen, bestehend aus einem Etagenofen und einer rotierenden Trommel, ist von Adolf Vogt<sup>1)</sup> patentiert worden, der auch zur Darstellung von Chlor soll benutzt werden können.

Bohlig & Heyne<sup>2)</sup> vermischen Chlormagnesium mit Sägespänen und erhalten beim Erhitzen Salzsäuregas und Magnesiakohle, die zu anderen Zwecken dienen soll.

Ein Etagenmuffelofen ist von Heinzerling & Schmid<sup>3)</sup> patentiert worden, um durch Erhitzung von Chlormagnesium in einer Atmosphäre von Salzsäuregas dieses in konzentrierter Form zu gewinnen.

Die Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall-Stafsfurt stellen Salzsäuregas mit Verbrennungsgasen gemischt dar. Eine Verbesserung der Operation wird in dem neuesten Patent<sup>4)</sup> beschrieben.

Salzsäure-  
Reinigung.

Um Chlorwasserstoffgas von Wasserdampf und Verbrennungsgasen zu trennen, könnte man das Verfahren von E. Solvay<sup>5)</sup> anwenden: Chlorcalciumlösung, genügend konzentriert und künstlich abgekühlt, absorbiert Chlorwasserstoffgas und Wasserdampf, aber nicht die anderen beigemengten Gase ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{O}$ ). Erhitzt man dann eine solche Lösung, so geht trockenes Chlorwasserstoffgas fort, ehe die Verdampfung von Wasser eintritt. Benutzt man jedoch heiße Chlorcalciumlösung, so absorbiert dieselbe aus dem Gasmisch nur Wasserdampf und keinen Chlorwasserstoff. Aus gewöhnlicher Salzsäure kann man trockenes Chlorwasserstoffgas erhalten, indem man Chlorcalcium darin auflöst und erhitzt.

Dies Verfahren könnte dazu dienen, die aus Chlormagnesium auf die einfachste Weise dargestellte Salzsäure in die Form eines trockenen Chlorwasserstoffgases überzuführen, welches mit Luft gemischt in einem Hurter-Deacon'schen Apparat auf Chlor verarbeitet werden könnte. Leider aber dürfte die Anwendung

<sup>1)</sup> D. R. P. 37083 vom 27. Novbr. 1885, Chem. Ind. 1887, p. 14.

<sup>2)</sup> D. R. P. 39566 vom 3. Juli 1886, Chem. Ind. 1887, p. 323.

<sup>3)</sup> D. R. P. 41996 vom 24. März 1887; auch Dingler's Journal 1888, p. 358. (Ähnlich dem Maletra-Ofen.) Chem. Ind. 1888, p. 226.

<sup>4)</sup> D. R. P. 43500 vom 25. Juni 1887, Kl. 80.

<sup>5)</sup> D. R. P. 14432 vom 16. Mai 1880, Kl. 12. Chem. Ind. 1881, p. 117 u. 298.

dieses Solvay'schen Verfahrens, selbst wenn man geeignete Gefäße dazu fände, an den zu großen Kosten scheitern.

Viel einfacher erreicht man aber denselben Zweck, indem man einen heißen Luftstrom durch gewöhnliche Salzsäure treibt, und das dabei erhaltene Salzsäuregas durch Abkühlen vom Wasserdampf befreit — wie schon Lunge erwähnt.

Alle Prozesse, welche aus Chlormagnesium Salzsäure darstellen, sollten eigentlich nur noch Anwendung finden, um Salzsäure für den direkten Verbrauch zu liefern, man dürfte gezwungen sein, darauf zu verzichten, diese Salzsäure mit Hilfe des Weldon-Prozesses oder des Hurter-Deacon'schen Prozesses, auf Chlorprodukte zu verarbeiten, wenn das neueste Verfahren von Schlösing\*) wirklich praktische Resultate ergeben sollte.

Schlösing's Patentschrift besagt: Wird Chlormagnesium im Luftstrom auf Rotglut erhitzt, so entweicht Chlor und es bleibt Magnesia zurück. Dies geht aber nur, wenn das Chlormagnesium wasserfrei ist; enthält es Wasser, so entsteht statt des Chlors Chlorwasserstoffgas. Er will daher Chlormagnesium in möglichst wasserfreiem Zustande aus seinen Lösungen herstellen:

1. Die Lösung wird in einer Abdampfpfanne so lange erhitzt, bis ihr Siedepunkt auf 165 bis 170° C. steigt. Die fremden Salze werden während dieser Operation ausgefischt.
2. Sobald die Temperatur über 170° C. steigt, wird die Lösung breiartig und treibt sehr auf. Die weitere Eindampfung geschieht durch überschlächtiges Feuer, indem man den Brei über die Sohle eines Flammofens (ähnlich einem Sulfatofen) leitet. Unter Umrühren entsteht eine krümelige Masse, welche aber noch immer ca. 30 % Wasser enthält: „körnige Chlorverbindung“. Diese Masse ist porös und bei der angewendeten Hitze unschmelzbar. Bei dieser Operation entweichen 3 bis 5 % des ursprünglich in der Masse enthaltenen Chlors in Form von Chlorwasserstoffgas, welches kondensiert wird. Diese Salzsäure wird durch Magnesia neutralisiert und wieder in den Prozess zurückgeführt.
3. Die „körnige Chlorverbindung“ wird in Retorten, ähnlich den Leuchtgasretorten, zuerst mälsig erhitzt, wobei Wasserdampf und Salzsäuregas fortgeht. Darauf steigert man die Hitze, indem man gleichzeitig einen Strom von trocke-

\*) D. P. A. vom 6. Sept. 1887.

nem Chlorwasserstoffgas durch die Retorte leitet. Nach beendigter Operation enthält die Masse bis zu 60 % Chlor, entsprechend 80 %  $\text{Mg Cl}_2$ .

4. Dies Material wird nun im Luftstrom bis zur Rotglut erhitzt; es giebt dabei sein Chlor ab und kann ein Gas mit bis zu 30 vol. % Chlor liefern.

Der neueste Patentanspruch <sup>1)</sup> betrifft:

„Bei dem Verfahren zur Darstellung von Chlor aus Chlormagnesium das Erhitzen eines durch Eindampfung von Chlormagnesiumlauge erhaltenen „körnigen Chlormagnesiums“ in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoffgas in der Weise, daß entweder das sich bei diesem Erhitzen entwickelnde und dann vom Wasserdampf befreite Chlorwasserstoffgas oder ein solches beliebiger Quelle in das Erhitzungsgefäß beständig eingeleitet wird zwecks Darstellung eines möglichst wasserfreien Produktes und zur Vermeidung weiterer Chlorabspaltung bei diesem Entwässerungsverfahren.“

Ob dies Verfahren im stande sein wird, demjenigen von Pechiney erfolgreich Konkurrenz zu machen, kann erst die Zukunft zeigen.

In gewissem Sinne ist dem Verfahren von Schlösing schon durch das Patent <sup>2)</sup> von Dr. Chr. Heinzerling und Dr. J. Schmid in Zürich vorgegriffen, nach welchem eine völlige Zerlegung des Chlormagnesiums unter gleichzeitiger Gewinnung eines Stromes von konzentriertem Chlorwasserstoffgas dadurch bewirkt werden soll, daß das Gemenge von Wasserdampf und Salzsäuregas, welches beim Entwässern des Chlormagnesiums entsteht, über bereits entwässertes, in Muffeln erhitztes Chlormagnesium, beziehentlich Magnesiumoxychlorid geleitet wird. Die Operation wird in einem Muffeletagenofen ausgeführt und unter Benutzung des Principes der Gegenströmung erhält man schließlic konzentriertes und von Verbrennungsgasen freies Salzsäuregas.

Solvay. Das neueste Verfahren ist dasjenige von Ernest Solvay <sup>3)</sup>, um Chlor, beziehungsweise Salzsäure aus Carnallit und Kainit auf trockenem Wege darzustellen.

<sup>1)</sup> Vom 29. November 1887, ausgelegt seit dem 5. Januar 1888.

<sup>2)</sup> D. R. P. 41 996 vom 24. März 1887, auch Dingler's Journal 1883, p. 358. Chem. Ind. 1888, p. 226.

<sup>3)</sup> D. P. A. 56 067 vom 5. Dezember 1887, ausgelegt unter No. 11 359 am 9. März 1888.

Solvay will dabei seine im Deutschen Reiche unter No. 1185 vom 20. Februar 1877 patentierte Methode anwenden. Er bereitet eine Mischung aus Carnallit mit Kainit und Thon, formt daraus Ziegeln und trocknet dieselben in einem tiefen Vakuum bei 150° C. (siehe Kaliwerke Aschersleben, Seite 201). Die Temperatur soll die Grenzen von 100 bis 200° C. nicht überschreiten. Die getrockneten Ziegeln werden dann entweder im Luftstrom zur Rotglut erhitzt und geben dadurch Chlor, oder im Dampfstrom, und liefern Salzsäure.

Die Apparate, welche Solvay zur Ausführung dieses Verfahrens benutzen will, sind dieselben, welche er in seinen deutschen Patentschriften No. 13 528, No. 34 690 und No. 34 404<sup>1)</sup> beschrieben hat. (Seite 170.)

In unmittelbarem Anschluß an diese Patentanmeldung hat Solvay noch eine andere<sup>2)</sup> eingereicht auf ein Verfahren zur Gewinnung von Chlorkalium aus Carnallit und Kainit auf trockenem Wege, welches besonders für die Verwertung der Mutterlaugen von der Fabrikation von chlorsaurem Kali von Interesse ist.

Nachdem Carnallit oder Kainit oder ein Gemisch beider, oder chlorkaliumhaltiges Chlormagnesium auf trockenem Wege behandelt worden ist, um Chlor oder Salzsäure zu erhalten, kann man aus dem Rückstande das Chlorkalium gewinnen.

Nach welchem Verfahren oder in welchen Apparaten die Zersetzung des Chlormagnesiums auch stattfinden mag, ob nach dem Patent von

Solvay D. R. P. 1185 vom 20. Februar 1877,  
Ramdohr, D. R. P. 19 259 vom 6. Sept. 1881,  
Townsend, D. R. P. 29 307 vom 15. März 1884,  
Pechiney, D. R. P. 31 671 vom 8. August 1884,  
Vogt, D. R. P. 37 083 vom 27. Novbr. 1885,  
Konther, D. R. P. 41 351 vom 20. Januar 1887,  
Schlösing, D. P. A. vom 6. Septbr. 1887,

oder nach der zuletzt beschriebenen deutschen Patentanmeldung von Solvay vom 5. Dezember 1877, — immer wird das Chlormagnesium mit einer schwer schmelzbaren (basischen oder sauren) Substanz gemischt, so daß die Behandlung in der Hitze erfolgen kann, ohne daß Schmelzung eintritt.

<sup>1)</sup> Chem. Ind. 1886, p. 130 u. 140.

<sup>2)</sup> D. P. A. ausgelegt unter No. 11 360 am 9. März 1888.

Unterwirft man Carnallit oder Kainit derselben Verfahrungsweise, so findet eine Zersetzung des Chlormagnesiums unter Bildung von Chlor statt, während das Chlorkalium intakt bleibt. Aus dem Rückstande kann das Chlorkalium durch Auslaugen gewonnen werden. Indessen kann man das Chlorkalium auch verflüchtigen, statt zu lösen. In solchem Falle werden die Chlorkaliumdämpfe in Sublimationskammern aufgefangen.

Dies Verfahren hat einige Verwandtschaft mit demjenigen von Mond und Eschellmann (Seite 200) und auch demjenigen von Konther (Seite 199).

Außerdem dürfte es im Hinblick auf die umfassende und gründliche Durcharbeitung aller Kalisalze und ihrer Verwendungsarten in Stafsfurt kaum mehr den Anspruch auf Neuheit erheben können. Näheres darüber findet sich in:

- 1) den Mitteilungen der Polyt. Gesellschaft zu Berlin, XXII, p. 342;
- 2) Dr. A. Frank, Preussisches Patent vom 21. März 1861.
- 3) Wagner's Jahresbericht 1865, p. 283.
- 4) Wagner's Jahresbericht 1876, von Schwarz, p. 450.
- 5) Wagner's Jahresbericht 1880, von Nahnsen, p. 362.
- 6) Wagner's Jahresbericht 1883, von Nahnsen, p. 312.
- 7) Pfeiffer's Handbuch der Kaliindustrie, p. 271.

Ob aber dieses neueste Solvay'sche Verfahren — mag es patentiert werden oder nicht — trotz der ungünstigen Stafsfurter Erfahrungen praktisch ausführbar sein wird, kann nur erst die Zukunft zeigen.

Preisans-  
schreiben.

An dieser Stelle ist noch zu erwähnen, daß der Verein zur Beförderung des Gewerbfleißes in Preußen\*) einen Preis ausgesetzt hat für die beste Zusammenstellung und auf wissenschaftliche Versuche begründete kritische Erörterung der bisher für Gewinnung von Chlor und Chlorwasserstoffsäure aus dem Chlormagnesium vorgeschlagenen Methoden, sowie der wissenschaftlichen Prozesse, auf welchen dieselben beruhen.

In den Motiven heißt es: Die bedeutenden, bislang noch nicht hinreichend verwertbaren Mengen von Chlormagnesium (ca. 200 000 Tons jährlich), welche als Abfallprodukt der Stafsfurter Kali-Industrie erhalten werden, sowie die durch den Ammoniaksodaprozess bewirkte Verminderung der Salzsäuregewinnung

\*) Siehe dessen Sitzungsberichte 1887, p. 22.

hat zu vielen Vorschlägen Anlaß gegeben, Chlor und Chlorwasserstoffsäure aus dem Chlormagnesium herzustellen, doch sind praktische Resultate in dieser Richtung noch nicht erzielt<sup>1)</sup>.

Die große wirtschaftliche Bedeutung, welche diese Frage nicht nur für die vollkommene Verwertung der Abraumsalze, sondern auch für zahlreiche andere Zweige der deutschen Industrie hat, macht weitere Forschungen zur Lösung derselben besonders wünschenswert.

Als Lösungstermin ist der 31. Dezember 1888 festgesetzt worden.

Die angeführten Prozesse, in geeigneter Weise mit der Chloratfabrikation verbunden, könnten dazu dienen, auch das Kalium der letzten Mutterlaugen wiederzugewinnen.

Wieder-  
gewinnung  
des Kaliums  
der Chlorat-  
mutterlauge.

Beim Kalkverfahren könnte man auf den Mutterlaugen-Chlorentwickler verzichten und sofort das Twynam'sche Verfahren<sup>2)</sup> zur Anwendung bringen, um das Kalium der Mutterlauge entweder als Chlorat mit etwaigem Calciumchlorat zusammen, oder als Chlorid wieder in den Chloratprozeß zurückzuführen.

Sollte indessen der Twynam'sche Prozeß unbefriedigende Resultate geben, so könnte man den Mutterlaugen-Chlorentwickler beibehalten und die saure, mit Gips verunreinigte Brühe — wenn die benutzte Salzsäure von einer Sulfatanlage herkommt — nach dem Verfahren von Chance<sup>3)</sup> in Chlormagnesiumlauge überführen, welche alles Kalium in Form von Chlorid enthält. Zur Eindampfung dieser dünnen Lauge könnte man vielleicht mit Vorteil den Apparat von Yaryan<sup>4)</sup> benutzen. Die weitere Behandlung der konzentrierten Chlormagnesiumlauge könnte nach dem Pechi-

<sup>1)</sup> Dies ist 1886 angegeben. Seitdem hat, wie geschildert, der Pechiney'sche Prozeß eine vielversprechende Entwicklung genommen, ist das Schlösing'sche Verfahren bekannt geworden, und haben die Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall-Stafsfurt die Fabrikation von Salzsäure aus Chlormagnesium nach eigenem Verfahren energisch in Angriff genommen.

<sup>2)</sup> Siehe Seite 198.

<sup>3)</sup> Siehe Seite 194.

<sup>4)</sup> H. T. Yaryan, Vacuum evaporating & distilling apparatus. Complete Specif. No. 213 vom 5. Januar 1888 (engl. Patent); D. R. P. 42 502 vom 26. Septbr. 1887, Kl. 6. Mit demselben kann man Zuckerlösung von 8° Baumé innerhalb von 10 Minuten auf 40° Baumé konzentrieren.

ney'schen Verfahren<sup>1)</sup> erfolgen. Die Rückstände dieses Prozesses müßten je nach ihrer Beschaffenheit verschieden behandelt werden: derjenige Teil, welcher noch unzersetztes Magnesiumoxychlorid enthält, würde wieder in den Pechiney-Prozess zurückkehren, der andere Teil, welcher aus fast reiner Magnesia besteht, könnte zur Chloratfabrikation nach dem Muspratt'schen<sup>2)</sup> Verfahren dienen. Das Chlorkalium würde hierbei teils mit der Magnesia wieder in den Chloratprozess zurückkehren, teils im Pechiney-Prozess verdampft und mit der Salzsäure kondensiert werden, um durch den Mutterlaugen-Chlorentwickler wieder in den Kreislauf einzutreten. Oder man könnte auch den Schlösing'schen Prozess<sup>3)</sup> benutzen.

Sollte aber das Verfahren von Chance nur eine unvollständige Umsetzung des  $\text{CaCl}_2$  in  $\text{MgCl}_2$  bewirken, so könnte man das Versehen von Konther<sup>4)</sup> anwenden. Hierbei würde das Chlorkalium allerdings immer beim Chlorealcium bleiben, aber man könnte es, wenn es sich genügend angereichert hat, durch das Chance'sche Verfahren mit Chlormagnesium zusammenbringen und dann im Muspratt'schen Chloratprozess verwerten, oder — wenn sich die Anlage in Stalsfurt befindet — an die Chlorkaliumfabriken verkaufen.

Beim Magnesiaverfahren mit Benutzung des Mutterlaugen-Chlorentwicklers könnte man ohne weiteres sofort den Pechiney- oder Schlösing'schen Prozess anschließen oder, wenn man chlorkaliumhaltiges Chlorealcium hat, den Konther'schen, den Mond & Eschellmann'schen<sup>5)</sup>, oder den neuesten Solvay'schen<sup>6)</sup> Prozess benutzen. Da aber in allen diesen Prozessen der Chlorkaliumgehalt des Chlormagnesiums der völligen Zersetzung hinderlich sein würde, so dürfte es sich empfehlen, das Chlorkalium während des Eindampfens als Carnallit abzusecheiden<sup>7)</sup>.

Für die Chlorindustrie eröffnet sich also ein Arbeitsfeld, wie es interessanter und aussichtsvoller kaum gedacht werden kann.

- 
- 1) Siehe Seite 182.
  - 2) Siehe Seite 171.
  - 3) Siehe Seite 203.
  - 4) Siehe Seite 199.
  - 5) Siehe Seite 200.
  - 6) Siehe Seite 204.
  - 7) Vergl. auch Seite 177.