

## Andere Chlorate.

Da das chlorsaure Kali verhältnismäßig schwer löslich ist, so machte sich seit etwa 1877 in der Färberei, um eine kräftigere Beizung zu erzielen, namentlich zur Herstellung von Anilinschwarz, das Bedürfnis nach einem leichter löslichen Chlorat geltend. Als solches erschien das Natriumchlorat als praktisch am geeignetsten.

Für die Fabrikation von chlorsaurem Natron sind verschiedene Methoden vorgeschlagen und auch benutzt worden. Die Zersetzung von Kalk-Chloratrolauge mit Kochsalz oder die direkte Darstellung durch Einleiten von Chlor in Ätznatronlauge ist nicht gut ausführbar, weil  $\text{NaCl}$  und  $\text{NaClO}^3$  durch Krystallisation nur höchst unvollkommen voneinander zu trennen sind.

Ein Verfahren, welches diesem am nächsten kommt, ist von Dr. Muck patentiert<sup>1)</sup>, später aber fallen gelassen worden: Muck sättigte Soda- oder Ätznatronlösung mit Chlor und dampfte die Lösung zur Trocknis ein. Den Rückstand behandelte er mit heißer gesättigter Kochsalzlösung; dabei wurde kein  $\text{NaCl}$ , sondern nur  $\text{NaClO}^3$  gelöst, welches bei hinreichender Sättigung auskrystallisierte. Die Mutterlauge wurde wieder zu einer neuen Operation benutzt.

Offenbar litt dies Verfahren an dem Übelstande, daß sich während des Eindampfens zur Trocknis ein zu großer Teil des Natriumchlorats zersetzte.

Ein anderes Verfahren ist von Wittstein<sup>2)</sup> angegeben: Derselbe dampfte 5 Gew.-Thl.  $\text{KClO}^3$  mit 3 Gew.-Thl.  $(\text{NH}^4)^2\text{SO}^4$  ein, und setzte dann das 4fache Gewicht Alkohol zu: dabei löste sich bloß  $(\text{NH}^4)\text{ClO}^3$  auf. Nach dem Verdampfen des Alkohols

<sup>1)</sup> D. R. P. 25785 von 1883. Zusatzpatent zum D. R. P. 23372 von 1882.

<sup>2)</sup> Repertorium für Pharmacie XXXVIII, p. 43.

wurde  $\text{Na}^2\text{CO}^3$  zugesetzt und das kohlen saure Ammon verjagt. Dann blieb  $\text{NaClO}^3$  allein in Lösung übrig. Diese Methode war aber zu kostspielig, um danach für den Handel zu fabrizieren.

Pechiney's  
Verfahren.

Schon im Jahre 1881 patentierte A. R. Pechiney in Sa- lindres (Gare) ein sehr interessantes Verfahren\*), welches aber später fallen gelassen wurde:

Er unterwarf seine in bekannter Weise mit Kalk hergestellte Chloratrohlauge von  $42^\circ$  Tw. oder  $25^\circ$  Baumé, welche Chlorid und Chlorat in dem Molekülverhältnis von 5,6 : 1 enthielt, zweierlei Operationen:

1. Konzentration bis zum Auskrystallisieren des  $\text{CaCl}^2$ . Die Chloratrohlauge wurde bis  $99,6^\circ$  Tw. oder  $48^\circ$  Baumé eingedampft und dann bis auf  $10^\circ$  C. abgekühlt. Dabei fand eine reiche Auskrystallisation von  $\text{CaCl}^2$  statt. Die Krystalle wurden durch eine Centrifuge von der Chloratlauge getrennt. Die konzentrierte Chloratlauge enthielt 1,2  $\text{CaCl}^2$  auf 1  $\text{CaCl}^2\text{O}^6$ .

#### 2. Fällung des $\text{CaCl}^2$ als Oxychlorür.

Die Chloratrohlauge von  $25^\circ$  Baumé wurde bis auf  $80^\circ$  C. erhitzt und dann für je 1 Mol.  $\text{CaCl}^2$  3 Mol.  $\text{CaO}$  zugefügt. Nach guter Vermischung ließ man schnell erkalten und erhielt Calciumoxychlorür in Form eines krystallinischen Niederschlages, welcher durch eine Filterpresse von der Chloratlauge getrennt wurde. Dieselbe enthielt dann nur noch 2  $\text{CaCl}^2$  auf 1  $\text{CaCl}^2\text{O}^6$ .

Diese beiden Operationen wendete Pechiney hintereinander an, um eine möglichst vollständige Abscheidung des  $\text{CaCl}^2$  zu erzielen.

Er konzentrierte zuerst die Chloratrohlauge, bis sie nach der Entfernung des  $\text{CaCl}^2$  nur noch 1,2  $\text{CaCl}^2$  auf 1  $\text{CaCl}^2\text{O}^6$  enthielt und setzte dann 3,6  $\text{CaO}$  in Pulverform mit etwas Wasser zu, welches zur Bildung des Oxychlorürs erforderlich ist. Die Mischung wurde auf  $80^\circ$  C. erhitzt und dann erkalten gelassen. Nach Trennung des Calciumoxychlorürs enthielt die Chloratlösung nur noch 0,3  $\text{CaCl}^2$  auf 1  $\text{CaCl}^2\text{O}^6$ . Dieselbe konnte zur Fabrikation beliebiger Chlorate verwendet werden. Setzte man Chlorkalium zu, so krystallisierte verhältnismäßig mehr  $\text{KClO}^3$  aus als früher.

Zur Eabrikation von Natriumchlorat versetzte man die Lösung mit  $\text{Na}^2\text{SO}^4$ , filtrierte den Gips ab und setzte etwas  $\text{Na}^2\text{CO}^3$

\*) D. R. P. 15493 vom 10. März 1881. Kl. 12. Auch Chem. Ind. 1881, p. 378.

zu, um die letzten Mengen von Kalk abzuscheiden. Während des Eindampfens der so erhaltenen Natriumchloratlösung schied sich NaCl ab, welches ausgefischt wurde. Hatte man die Konzentration von 44° Baumé oder 87,6° Tw. erreicht, so liefs man die Lauge zum Krystallisieren abkühlen. Das herausgefischte Kochsalz mußte stets sofort gewaschen werden, um das anhaftende NaClO<sup>3</sup> zu gewinnen.

Bei dieser Methode dürften ganz enorme Chloratverluste und zwar chemische sowohl als mechanische, nicht zu vermeiden sein, und die Veranlassung gegeben haben, dafs Pechiney' dies ingeniose Verfahren aufgegeben hat.

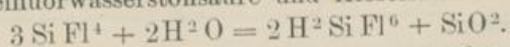
Das meiste Natriumchlorat scheint bis 1883 nach dem Verfahren fabriziert worden zu sein, welches auch Lunge\*) beschreibt: Eine Lösung von Kaliumchlorat wird mit Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt: Kieselfluorkalium scheidet sich aus und Chlorsäure bleibt in Lösung, welche mit kohlensaurem Natron gesättigt wird. Die so erhaltene Lösung von Natriumchlorat wird eingedampft und zur Krystallisation abgekühlt.

Fluor-  
silicium-  
Verfahren.

Oder man kocht Kaliumchlorat mit Kieselfluornatrium, welches vorher vollständig mit Soda gesättigt worden ist. Nach dem Abkühlen erhält man dann über dem Niederschlag von Kieselfluorkalium sofort eine Lösung von Natriumchlorat.

Aus dem Kieselfluorkalium kann man die Kieselfluorwasserstoffsäure wieder gewinnen, indem man dasselbe mit Schwefelsäure erhitzt und das dabei entwickelte Gasgemenge von SiF<sup>4</sup> und HF<sup>1</sup> in Wasser leitet.

Die Verluste des Prozesses ersetzt man, indem man Flußspath und Sand mit konzentrierter Schwefelsäure in einer gußeisernen Retorte erhitzt und das Fluorkieselgas in Wasser leitet, wo es sich in Kieselfluorwasserstoffsäure und Kieselsäure umsetzt:



Als Nebenprodukt dieses Verfahrens entsteht Kaliumsulfat. (Ausführlicheres darüber in Lunge, Sodaindustrie.)

Von den am frühesten im Handel vorgekommenen Quantitäten von Natriumchlorat sind einige Analysen gemacht worden, aus deren Ergebnissen man Rückschlüsse auf die Darstellungsweisen machen konnte.

Analysen.

Ein englisches Fabrikat von der Magnesium Metal Co. in Patricroft bei Manchester vom 17. September 1878 enthielt:

\*) Lunge, Sodaindustrie, III, p. 400.

72,741 % NaClO<sup>3</sup>  
 21,039 - KClO<sup>3</sup>  
 0,732 - NaCl  
 Spur - SO<sup>3</sup>  
 5,488 - H<sup>2</sup>O durch Differenz

100,000 %.

Eine direkte Wasserbestimmung war auf gewöhnliche Weise nicht ausführbar.

Ein französisches Fabrikat von Faure & Kefler in Clermont-Ferrand vom 1. Januar 1879 ergab:

91,296 % NaClO<sup>3</sup>  
 3,618 - KClO<sup>3</sup>  
 0,322 - NaCl  
 4,764 - H<sup>2</sup>O durch Differenz

100,000 %.

Ein Muster unbekannter Herkunft vom englischen Markte vom 16. Februar 1881 enthielt:

95,907 % NaClO<sup>3</sup>  
 1,453 - KClO<sup>3</sup>  
 0,035 - NaCl  
 0,030 - SiO<sup>2</sup>  
 2,575 - H<sup>2</sup>O durch Differenz

100,000 %.

Alle diese Natriumchlorate sind offenbar aus Kaliumchlorat dargestellt worden, nach der einen oder anderen der angeführten Methoden.

Versuch  
mit Alaun.

Ein Versuch vom September 1878, Natriumchlorat darzustellen durch einfache Umsetzung zwischen Kaliumchlorat und Natronalaun schlug fehl. Zwar wurden ziemlich gute Kalialaunkrystalle erhalten:

Alaun:	Theoretisch:	Gefunden:
K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> . . . . .	20,715 %	21,250 %
Al <sup>2</sup> S <sup>3</sup> O <sup>12</sup> . . . . .	40,714 -	34,871 -
H <sup>2</sup> O . . . . .	38,571 -	42,129 - durch Differenz
CaCO <sup>3</sup> . . . . .	null	1,750 -
	100,000 %	100,000 %

Aber aus der Mutterlauge ergaben sich beim weiteren Eindampfen und Abkühlen nur folgende Krystallgemische:

	I	II
Na Cl O <sup>3</sup> . . . . .	= 40,360 %	61,560 %
Na Cl . . . . .	= 0,380 -	0,176 -
K <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> . . . . .	= 8,018 -	3,383 -
Na <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> . . . . .	= 2,771 -	7,572 -
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , 3 SO <sup>3</sup> . . . . .	= 14,250 -	16,597 -
H <sup>2</sup> O durch Differenz	= 34,221 -	10,712 -
	100,000 %	100,000 %

oder Na Cl O<sup>3</sup> in trockener Substanz } = 61,357 % 68,945 %.

Ein anderer Versuch vom Januar 1879 mit Weinsteinsäure ergab ein viel besseres Resultat: 45 g Weinsteinsäure wurden mit 15,9 g Na<sup>2</sup> CO<sup>3</sup> gekocht und dann 36,75 g KClO<sup>3</sup> in konzentrierter Lösung zugesetzt. Die weiße, schlammige Mischung wurde lange Zeit stehen gelassen. Der Niederschlag von saurem weinsauren Kali sollte 56,4 g wiegen und die Lösung 31,95 g NaClO<sup>3</sup> enthalten.

Versuch mit Weinsäure.

Die überstehende klare Lösung wurde im Wasserbade sehr langsam eingedampft, und nachdem sich am Rande Spuren von Krystallisation zeigten, abkühlen gelassen. Es bildeten sich sehr schöne, wasserklare Würfel von NaClO<sup>3</sup> (I). Die Mutterlauge bei 60° C. noch etwas weiter eingedampft, ergab feinkörnige Krystalle (II). Die Mutterlauge hiervon wurde bei 60° C. zur Trocknis eingedampft, liefs dabei unter Aufschäumen viel Gas entweichen und hinterliefs ein unreines Salz (III).

Diese drei verschiedenen Produkte ergaben über H<sup>2</sup> SO<sup>4</sup> getrocknet folgende Analysen:

Produkt:	I	II	III
Gewicht:	15,560 g	8,497 g	3,465 g
Na Cl O <sup>3</sup> . . . . .	87,489 %	94,675 %	74,577 %
Na Cl . . . . .	0,463 -	0,688 -	4,023 -
H <sup>2</sup> O durch Differenz .	12,048 -	4,637 -	21,400 -
	100,000 %	100,000 %	100,000 %.

Auf trockenen Zustand berechnet ergaben die drei Muster:

Produkt:	I	II	III
Na Cl O <sup>3</sup> . . . . .	99,474 %	99,270 %	94,882 %
Na Cl . . . . .	0,526 -	0,721 -	5,118 -
	100,000 %	100,000 %	100,000 %.

Kalium konnte nicht mehr vorhanden sein, weil dann auch Weinstein hätte vorhanden sein müssen, die Salzmassen gaben aber auf Platinblech erhitzt keine Detonationen, sondern zersetzten sich ganz ruhig.

Die Ausbeute von Natriumchlorat betrug im

I. Produkt	13,56 g	NaClO <sup>3</sup>	
II. „	8,04 g	„	
III. „	2,53 g	„	
Im ganzen		24,13 g	„ oder 75,5 %

der theoretischen Menge.

Die auffällige Zunahme des NaCl-Gehaltes in der III. Salzmasse ist offenbar durch Zersetzung von Chlorat unter Entbindung von Sauerstoff veranlaßt worden. Hiernach dürfte es sich empfehlen, die Eindampfung von Natriumchloratlösungen bei möglichst niedriger Temperatur in einer Vakuumpfanne zu bewirken.

Wollte man dies Verfahren zur Fabrikation benutzen, so müßte man natürlich das saure weinsaure Kali wieder in weinsaures Natron überführen.

Alle diese Methoden der Darstellung des Natriumchlorats, welche vom Kaliumchlorat ausgehen, dürften indessen von der direkten Fabrikationsmethode verdrängt werden, welche von den Herren E. K. Muspratt und G. Eschellmann patentiert worden ist<sup>\*)</sup>. Die Patentschrift besagt:

Verfahren  
von Mus-  
pratt und  
Eschell-  
mann.

Magnesia wird mit Wasser zu einer Milch angerührt und Chlor eingeleitet. Auf 1 Mol. MgCl<sup>2</sup>O<sup>6</sup> entstehen 5 bis 5,5 Mol. MgCl<sup>2</sup>. Diese Lösung wird entweder direkt, wie nachher beschrieben, behandelt, oder man dampft sie zuvor auf 64° bis 76,6° Tw. (35 bis 40° Bé.) ein und scheidet durch Erkaltenlassen einen Teil des MgCl<sup>2</sup> aus. Die verbleibende konzentrierte Chlorat-rohlauge enthält noch 4 Mg Cl<sup>2</sup> auf 1 Mg Cl<sup>2</sup> O<sup>6</sup>.

Man versetzt die Rohlauge (also entweder direkt oder nach vorgängiger Konzentration) mit Ätznatron oder kohlen-saurem Natron, oder einem Gemische beider; dadurch fällt MgO oder MgCO<sup>3</sup>, oder ein Gemisch beider aus, während NaClO<sup>3</sup> und NaCl in Lösung gehen. Man läßt absetzen und dekantiert. Die klare Lösung wird zunächst zur Abscheidung von NaCl auf 99,6° bis 106° Tw. (48 bis 50° Bé.) eingedampft, während man das da-

<sup>\*)</sup> D. R. P. 27729 vom 6. November 1883, Kl. 12. Vergl. auch die Seite 170 und 171 angeführten D. R. P. 26698 vom 4. September 1883 und 27730 vom 6. November 1883. Chem. Ind. 1884, p. 125 u. 251.

bei auskrystallisierende NaCl ausfischt und dann erkalten läßt, wobei NaClO<sup>3</sup> auskrystallisiert. Die Krystalle werden auf bekannte Weise von der Mutterlauge getrennt.

Der Schlamm in den Klärgefäßen wird gewaschen und wenn er aus MgO besteht, direkt, oder wenn er ganz oder zum Teil aus MgCO<sup>3</sup> besteht, erst nach vorgängigem Brennen wieder zur Chlorabsorption in einer neuen Operation benutzt.

Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß die Basis MgO wieder in den Kreislauf zurückkehrt und außerdem als wertvolles Nebenprodukt MgCl<sup>2</sup> gewonnen wird.

Diese Angaben der Patentschrift haben in der praktischen Ausführung mancherlei Abänderungen erfahren. Namentlich kann man durch stärkere Konzentration der Chloratrolauge — die übrigens höchstens 5,2 MgCl<sup>2</sup> auf 1 MgCl<sup>2</sup>O<sup>6</sup> enthält — einen bedeutend größeren Teil des MgCl<sup>2</sup> durch Krystallisation entfernen, so daß die konzentrierte Lauge bloß noch 2,8 Mol. MgCl<sup>2</sup> auf 1 Mol. MgCl<sup>2</sup>O<sup>6</sup> enthält.

Praktische Ausführung.

Über das chlorsaure Natron macht Lunge<sup>1)</sup> folgende Angaben: Es bildet farblose Krystalle des regulären Systems, häufig mit tafelförmiger Ausbildung.

Physikalische Eigenschaften.

Sie zeigen eine Hemiedrie der mit den Würfeln kombinierten Tetraeder- und Pyritoidflächen, welcher eine eigentümliche, bald rechte, bald linke Drehung der Polarisationssebene entspricht. Die Lösung zeigt keine Einwirkung auf polarisiertes Licht<sup>2)</sup>. Das Salz ist luftbeständig, fühlt sich aber etwas feucht an wie Chilisalpeter oder Kampfer und hat das spezifische Gewicht 2,280.

Seine Löslichkeit in Wasser ist nach Kremers<sup>3)</sup> folgende: 100 Teile Wasser lösen bei:

0° C.	81,9	Teile	NaClO <sup>3</sup>
20°	99,0	"	"
40°	123,5	"	"
60°	147,1	"	"
80°	175,6	"	"
100°	232,6	"	"
120°	333,3	"	"

<sup>1)</sup> Lunge, Sodaindustrie, III. p. 399.

<sup>2)</sup> Marbach, Pogg. Ann. XCI 482; XCIV 412; XCIX 451.

<sup>3)</sup> Kremers, Pogg. Ann. XCVII. 4. Auch Gerlach, Fresenius' Zeitschr. f. analytische Chemie 1887, p. 426.

Der Siedepunkt der heifs gesättigten Lösung liegt bei 132° C. Die Volumgewichte der wässerigen Lösung bei 19,5° C. sind nach Gerlach:

bei 10	15	20	25	30	35 % Na Cl O <sup>3</sup>
1,070	1,108	1,147	1,190	1,235	1,282.

Das Natriumchlorat löst sich bei 16° C. in 34 Teilen Weingeist von 83 % und ist in der Wärme leichter löslich.

Nach Schlösing<sup>1)</sup> beeinflusst Chlornatrium die Löslichkeit des chlorsauren Natrons in folgender Weise: 100 Teile Wasser von 12° C. lösen 89,3 Teile Na Cl O<sup>3</sup> oder 35,77 Teile Na Cl; aber falls beide Salze im Überschufs vorhanden sind, 50,75 Na Cl O<sup>3</sup> und 24,4 Na Cl. Bei 122° C. nehmen 100 Teile Wasser 249,6 Na Cl O<sup>3</sup> und 11,5 Na Cl auf und behalten beim Erkalten auf 12° C. noch 68,6 Na Cl O<sup>3</sup> und alle 11,5 Na Cl gelöst. Dies Verfahren ist von Wichtigkeit mit Bezug auf die Darstellung des Salzes.

Chemische  
Eigen-  
schaften.

Das chlorsaure Natron hat folgende Zusammensetzung:

	Atom-Gew.	Absol. Gew.
Na . . . =	23,0	21,60 %
Cl . . . =	35,5	33,33 -
O <sup>3</sup> . . . =	48,0	45,07 -
NaClO <sup>3</sup> . . =	106,5	100,00 %.

Es enthält aber gewöhnlich noch etwas hygroskopisches Wasser. In der Hitze schmilzt es und giebt ohne viel Sauerstoffverlust überchlorsaures Salz.

Physio-  
logische  
Eigen-  
schaften.

Da das Natriumchlorat giftige Eigenschaften nicht in so ausgesprochenem Grade besitzt, wie das Kaliumchlorat, so dürfte es sich empfehlen, zur Bereitung von Gurgelwasser bei Entzündungen der Rachenhöhle statt des bisher gebräuchlichen chlorsauren Kalis lieber das Natronsalz zu benutzen<sup>2)</sup>. Vergl. auch Seite 8.

#### Baryumchlorat.

Baryum-  
chlorat.

Von anderen Chloraten soll hier noch das Baryumchlorat erwähnt werden, über dessen Fabrikation aber nichts bekannt ist. Ein im Handel vorkommendes Produkt ergab am 30. März 1881 folgende Analyse:

<sup>1)</sup> Compt. rend. LXXIII, 1272.

<sup>2)</sup> Pharm. Centralbl. 24, p. 142.

90,590 %	Ba Cl <sup>2</sup> O <sup>6</sup>
1,304 -	Ba im Überschufs
0,186 -	K
0,011 -	Cl
0,165 -	Si O <sup>2</sup>
nicht bestimmt	Fluor (?)
7,744 %	H <sup>2</sup> O, durch Differenz angenommen
<hr/>	
100,000 %	

Die Krystalle bildeten flache Oktaeder mit Würfelflächen.

Neuerdings hat Feldmann ein Patent<sup>1)</sup> genommen auf die Darstellung der Fluoride des Baryums, Strontiums und Magnesiums.

#### Lithiumchlorat.

Für das chlorsaure Lithion berechnet sich folgende Zusammensetzung: Lithiumchlorat.

	Atom-Gew.	Absol. Gew.
Li . . . =	7,0	7,73 %
Cl . . . =	35,5	39,22 -
O <sup>3</sup> . . . =	48,0	53,05 -
<hr/>		
Li Cl O <sup>3</sup> . =	90,5	100,00 %.

Das chlorsaure Lithion würde wegen des kleinen Atomgewichtes des Lithiums und der dadurch verursachten großen Kondensation von Sauerstoff sehr interessant sein, doch entzieht sich dasselbe wegen seines hohen Preises jeder technischen Berücksichtigung.

Sehr schöne Krystalle von Kalium- und Natriumchlorat wurden auf der Jubiläums-Ausstellung 1887 in Manchester<sup>2)</sup> von Ausstellung  
in  
Manchester. James Muspratt & Sons in Widnes und Liverpool und von Jos. Gamble & Son in St. Helens ausgestellt. Die letztere Firma zeigte auch Baryum- und Strontiumchlorat in schönen Krystallen.

<sup>1)</sup> Engl. Patent 15297 vom 24. Dezember 1887. D. P. A. 51015 vom 5. November 1887, 2<sup>tes</sup> Zusatzpatent zum D. R. P. 41717.

<sup>2)</sup> Chem. Ind. 1887, p. 452.

Chlorsaures Kali allein wurde von vielen Firmen ausgestellt, die schönsten Krystalle vielleicht von der Widnes Alkali Co., welche erst seit 1886 diese Fabrikation aufgenommen hat.

Neuerdings haben H. Gall und V. A. Montlaur, London, ein Patent<sup>1)</sup> genommen auf Verbesserungen in der Fabrikation der Chlorate der Alkalien und alkalischen Erden.

Endlich haben Wylde, Hammill & Auer ein Patent angemeldet<sup>2)</sup> auf Verbesserungen in der Trennung des Kaliumchlorats von seinen Mutterlaugen.

---

<sup>1)</sup> Engl. Pat. 4686 vom 29. März 1887.

<sup>2)</sup> Engl. Pat. No. 305 vom 7. Januar 1888.