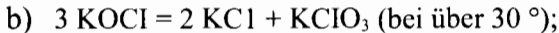
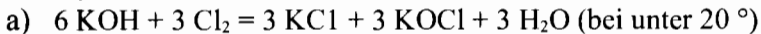


Die Herstellung der Chlorate.

A. Herstellung des chlorsauren Kalis auf chemischem Wege.

Nach Gay-Lussac¹ sättigt man eine Lösung von 1 Tl. Kalihydrat in 8 Tln. Wasser vollständig mit Chlorgas und läßt sie einige Tage stehen; dann erhitzt man zur Zersetzung des unterchlorigsauren Kalis (bei Gegenwart überschüssigen Chlors); es finden folgende Reaktionen statt:



zusammengesetzt ergibt sich die Gleichung:



Da nach diesem, Verfahren $\frac{5}{6}$ des teuren Ätzkalis in die geringerwertige Form von Chlorkalium übergeführt werden, so schlug Liebig² vor, statt des Ätzkalis den billigeren Ätzkalk Ca(OH)_2 zu verwenden und Chlorgas bis zur Sättigung auf gebrannten Kalk einwirken zu lassen, der mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt ist; von den hierbei entstehenden Verbindungen (chlorsaurer Kalk und Chlorcalcium) wird die erstere durch von Anfang an dem Ätzkalk zugefügtes Chlorkalium (auf 3 Mol. Ca(OH)_2 1 Mol. KCl) in chlorsaures Kali umgesetzt; nach dem Filtrieren hat man dann eine Lösung von chlorsaurem Kali und Chlorcalcium, woraus durch Abdampfen und Kristallisieren das erstere gewonnen wird. Ähnlich arbeitet man in der chemischen Praxis, läßt jedoch das Chlor zunächst auf Kalk allein einwirken und setzt erst nachträglich das Calciumchlorat mit Chlorkalium um.

a) Darstellung des Chlors. Man verwendet zweckmäßig die Salzsäuregase der Sulfatfabrikation und setzt dieselben nach dem Deaconverfahren mit dem Sauerstoff der Luft unter Vermittlung von Kupferchlorid in Wasser und Chlor um.

b) Darstellung von Calciumchlorat. Das Chlor erzeugt bei der Einwirkung auf Ätzkalk zuerst unterchlorigsaurem Kalk, der sich bei Zufuhr von mehr Chlor unter Wärmentwicklung in

¹ Liebigs Annalen 43, 153

² Ann. Pharm. 41, 307

chlorsauren Kalk und Chlorcalcium umsetzt, ohne dabei mehr Chlor aufzunehmen; ein Chlorüberschuß ist aber nötig, um die Umsetzung in Chlorat ohne großen Sauerstoffverlust eintreten zu lassen. Zum ganzen Prozeß ist auch eine gewisse Wärme nötig, die aber sowohl bei der ersten Reaktion $2 \text{CaO} + 4\text{Cl} = \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OCl})_2$, wie bei der folgenden $3 \text{Ca}(\text{OCl})_2 = \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2 \text{CaCl}_2$ von selbst auftritt; äußere Wärmezufuhr ist nicht erforderlich. Nach Jurisch wurde in einer englischen Fabrik die Chloratlauge bei Weldon-Chlor 35 bis 40°, bei Deacon-Chlor 25 bis 30° warm; erheblich über 40° sollte man nach Jurisch nicht gehen, weil sonst Verlust durch Sauerstoffentwicklung eintritt — Lunge und Landolt¹ stellten fest, daß die Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat durch Hitze allein ein sehr ungünstig verlaufender Prozeß ist; nach dreistündigem allmählichen Erwärmen auf 60° ist sie noch kaum nennenswert und wird erst nach weiterem einstündigen Erwärmen auf 70° deutlich, bei 90° nach zwei Stunden stärker; aber selbst nach weiterem zweistündigen Erhitzen zum wirklichen Kochen zeigen die Versuche, daß nicht viel über $\frac{1}{4}$ des Chlors zur Chloratbildung verwendet ist. Sowie die Chloratbildung eintritt, zeigt sich auch schon eine Bildung von überschüssigem Chlorid, was nur unter Sauerstoffentwicklung vor sich gehen konnte und am Ende überwiegt sogar diese Reaktion; während 27% des ursprünglichen Chlors zur Chloratbildung verwendet worden waren, waren 30% unter Sauerstoffverlust in Chlorcalcium übergegangen. — Ganz anders stellt sich die Sache beim Erwärmen einer mit freiem Chlor gesättigten Chlorkalklösung. Schon beim Einleiten des Chlors in der Kälte, bei 15°, wurden 70 % zur Chloratbildung verbraucht, dann allerdings auch bei langem Stehen kaum mehr, und auch bis 40° nur unbedeutend mehr. Bei allmählichem weiteren Erwärmen bis zum Siedepunkte wurde dann die Umwandlung in Chlorat ganz vollständig, und zwar trat auch nach zweistündigem Kochen kein merklicher Sauerstoffverlust ein, der also durch das überschüssige freie Chlor verhindert wurde. Bei einer weiteren Versuchsreihe begnügte man sich nicht mit der einmaligen Sättigung mit freiem Chlor, sondern leitete während der ganzen Dauer des Prozesses fortwährend Chlorgas ein; die Umwandlung in Chlorat wurde jedoch dadurch keineswegs beschleunigt. Lunge und Landolt folgern daher, daß zur Herbeiführung einer möglichst günstigen Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat weder Temperaturerhöhung allein, noch Chlorüberschuß allein genüge, vielmehr beide zusammen wirken müssen; daß ferner ein großer Überschuß von Chlor keinen Nutzen, eher Schaden bringt. Im großen braucht man keine künstliche Temperaturerhöhung, sondern nur die durch die Reaktion selbst entstehende. Sehr schädlich ist die Erhitzung ohne Anwesenheit vom überschüssigem Chlor, weil dann viel Sauerstoff entweicht und Chlorid gebildet wird, was durch den Überschuß von Chlor verhindert zu werden scheint. — Die Einwirkung des Chlors auf Ätzkalk erfolgt in Absorptionsgefäßen aus Gußeisen, in denen sich eine Welle mit Rührarmen bewegt. Mindestens drei Gefäße sind zu einer Batterie vereinigt; das frische Chlor tritt zunächst in das Gefäß I, dann in das zweite usw.; ist im ersten Gefäß die Chloratbildung beendet, so geht das frische Chlor zunächst in Gefäß II, dann in das dritte usw., während I frisch beschickt wird. An die Batterie schließt man der Sicherheit halber eine kleine Chlorkalkkammer, die sämtliches unabsorbierte Chlor aufnimmt; das hierbei sich ergebende Produkt wird statt frischen Kalkhydrats mit verwendet. Die Absorptionsgefäße werden bis 25 cm unter dem Deckel mit Wasser gefüllt, wozu man so viel Kalk gibt, daß die resultierende Calciumchloratlauge eine Konzentration von nicht mehr als 16° Bé (sp. Gew. 1,125) oder

¹ Chem. Ind. 1885, 343

höchstens 17° Bé (1,134) zeigt. Besonders gut arbeitet nach Lunge eine Absorptionseinrichtung in der Fabrik von A. R. Pechiney in Salindres (Südfrankreich); wir gehen nachstehend die Lungesehen Angaben darüber: Die (für zehn Tonnen pro Woche dienende) Batterie besteht aus fünf Gefäßen (*A, B, C, D, E*) von der Form von Halbzylindern mit gerade aufsteigenden Seitenwänden, etwa 1,7 m breit, 2 m hoch und 2 m lang. Durch die beiden geraden Endwände geht eine horizontale Rührwelle, deren Schaufeln bis über den Flüssigkeitsspiegel hinausragen und die dahin wirken, das Chlor unter die Oberfläche der Kalkmilch zu treiben; die Welle läuft in einfachen, mit Hanf gedichteten Stopfbüchsen. Die Gefäße bestehen aus Gußeisen und sind von einem 5 cm abstehenden schmiedeeisernen Mantel umgeben, der zur Wasserkühlung dient. Von den Gefäßen stehen die untersten *A* und *B* auf demselben Niveau, *C, D* und *E* sind staffelförmig höher aufgestellt und alle sind so miteinander verbunden, daß man den Inhalt jedes oberen in das nächste untere einlaufen lassen kann. Das frische Chlorgas tritt immer nur in *A* oder *B* ein und zwar fast immer nur in *A* und dann weiter durch *B, C, D* und *E*, nur dann, wenn *A* abgelassen wird, geht es gleich nach *B* und von da weiter. Sobald der Inhalt von *A* fertig ist, wird er durch einen Bodenhahn abgelassen; dann öffnet man alle Verbindungshähne zwischen den fünf Gefäßen und läßt gleichzeitig in das oberste, *E*, frische Kalkmilch einfließen, so daß der Inhalt jedes Gefäßes in das nächst Torhergehende gedrängt wird. Bei der Absorption des Chlors löst sich der Kalk nach und nach auf; da, wo frisches Chlor einwirkt, tritt Erwärmung ein, die Reaktion ist dann in 12 bis 24 Stunden beendet. Letzteres ist der Fall, wenn eine Probe sich schnell und vollständig absetzt, nicht mehr nach unterchloriger Säure, sondern nur noch nach Chlor riecht und Lackmuspapier sofort bleicht; die Laugen sind infolge Bildung von übermangansaurem Salz oder im Kalk enthaltenen Mangan rosa gefärbt. Die erhaltene Lösung sollte theoretisch auf ein Molekül Chlorsäuren Kalk fünf Moleküle Chlorcalcium enthalten; erfahrungsgemäß sind es aber stets 5 ½ bis 6 Moleküle Chlorcalcium. Nach erfolgter Einwirkung läßt man den Inhalt des betreffenden Gefäßes durch einen am Boden angebrachten großen Hahn in die Absatzkästen laufen und beschickt das Gefäß sofort wieder mit frischem Wasser bzw. Waschwässern und Kalk.

c) Klären der Chloratlaugen. Die Absatzkästen, aus gußeisernen Platten zusammengesetzt, stehen unter den Absorptionsgefäßen; sie fassen je den vollen Inhalt eines der letzteren. Nach Absetzen des Schlammes gelangen die Laugen in die Vordampfpfannen; durch Notieren des Flüssigkeitsstandes vor und nach dem Abfließen erfährt man das Volumen, woraus der spätere Chlorkaliumzusatz zu berechnen ist; ev. verwendet man auch besondere Meßgefäße. Der Schlamm wird mit Wasser ausgewaschen und dann entfernt, die Waschwässer dienen zur Beschickung der Absorptionsgefäße bei b.

d) Verdampfen der Chloratlaugen und Umsetzen mit Chlorkalium. Die klaren Laugen, die Calciumchlorat und Chlorcalcium enthalten, werden nun in die Abdampfpfannen eingelassen, die zweckmäßig aus Schmiedeeisen als sog. Brotpfannen konstruiert sind. Da die Lauge im Laboratorium auf Chloratgehalt analysiert und da ferner ihr Volumen gemessen ist, kann man den nötigen Chlorkaliumzusatz berechnen; man darf jedenfalls nicht zu wenig Kalisalz anwenden, da sonst unverändertes leichtlösliches Calciumchlorat in den Mutterlaugen bleibt; nach Lunge ist ein Überschuß von 3 % über die berechnete Menge Chlorkalium zu empfehlen. Das Eindampfen erfolgt entweder direkt bis auf 39,5° Bé (spez. Gew. 1,35), worauf man

kristallisieren läßt; andere Fabriken dampfen zunächst nur mäßig ein (auf 30,5 bis 33° Bé, spez. Gew. 1,250 bis 1,275), lassen kristallisieren und verdampfen die Mutterlauge dann nochmal auf 40° Bé.

Nach dem D.R.P. 15493 (vom 10. März 1881) der Firma A. R. Péchiney u. Co. scheidet man vor dem Zusatz des Chlorkaliums aus der chlorsauren Kalk und Chlorcalcium enthaltenden Lösung zunächst die hauptsächlichsten Mengen Chlorcalcium aus. Entweder wird die Lösung von 25° Bé auf 48° Bé konzentriert, dann bis auf 10° C. erkalten lassen und zentrifugiert; man erhält dann eine Lösung, die auf 1 Mol. Calciumchlorat nur noch 1,2 Mol. Chlorcalcium enthält; oder man setzt der ursprünglichen Lösung (1 chlorsaurer Kalk: 5,6 Chlorcalcium) von 25° Bé Kalk zu, und zwar 3 Mol. Kalk auf 1 Mol. Chlorcalcium; man erhitzt dann auf 80° und läßt gleich darauf erkalten, wobei sich ein Gemisch von basischen Calciumchlorüre mit überschüssigem Kalk abscheidet; das Filtrat enthält auf 1 Mol. chlorsauren Kalk noch etwa 2 Mol. Chlorcalcium. Man kann das zweite Verfahren auch mit dem ersten kombinieren) bzw. nach dem ersten anwenden und erhält so eine Lösung, die auf 1 Mol- chlorsauren Kalk nur noch ungefähr 0,3 Mol. Chlorcalcium enthält. (Aus den basischen Chloriden erhält man durch Zersetzen mit warmem Wasser auch noch chlorathaltige Laugen.) Die Lösungen mit wenig Chlorcalciumgehalt lassen bei Umsetzung des Calciumchlorats mit Chlorkalium erhebliche größere Mengen Kaliumchlorat auskristallisieren, als wenn sämtliches Chlorcalcium noch zugegen ist.

e) Kristallisation des Rohsalzes. Hierzu verwendet man zweckmäßig gußeiserne Gefäße und zwar große flache Schalen oder auch oblonge Gefäße mit abgerundeten Ecken, die etwas über dem Boden aufgestellt und mit einem Zapfen im Boden zum Auslassen der Mutterlauge versehen sind; letztere werden analysiert, ehe man sie ganz fortlaufen läßt. Die ausgeschiedenen Rohsalzkristalle kommen in die Abtropfkästen, die aus Holz mit einem durchlöchernten Doppelboden angefertigt sind. Nach dem Abtropfen der Mutterlauge wäscht man mit etwas Wasser nach, doch nicht zu viel, da man sonst Chlorat verliert. Es empfiehlt sich nicht, die Mutterlauge noch weiter einzudampfen, nachdem bei 39,5 ° bzw. 40° Bé die größere Menge Chlorat auskristallisiert ist; denn die Mutterlauge enthält eine unverhältnismäßig große Menge Chlorcalcium, das sich gleichzeitig mit der relativ kleinen Menge Chlorat abscheiden würde; allerdings bleiben so 25 bis 30 % chlorsaures Kali in der Mutterlauge.

f) Umkristallisieren (raffinieren) des Rohsalzes; dasselbe erfolgt entweder in kontinuierlicher Weise oder indem man Auflösen und Kristallisation trennt.

g) Bei der kontinuierlichen Methode verwendet man einen 12 m langen, 2,3 m breiten und 0,45 m tiefen, mit Blei ausgefütterten Holzkasten, der durch Scheidewände in drei Abteilungen (Auflöse-, Scheide- und Kristallisiererraum, *A*, *B* und *C*) getrennt ist; Raum *C* ist weitaus der größte. In *A* kommt das auf einem Sieb oder in einem Sacke befindliche Rohsalz, das durch indirekten Dampf in der von *C* herüberkommenden Mutterlauge aufgelöst wird. Die Arbeit ist kontinuierlich; die in *A* sich mit Rohkristallen sättigende Mutterlauge wird nach *B* gepumpt, dort filtriert, fließt durch *C*, wo sie erkalte und reines Salz auskristallisieren läßt und kehrt durch einen Heber gerade in dem Maße, wie sie gebraucht wird, nach *A* zurück. Von Zeit zu Zeit, wenn die Mutterlauge zu unrein geworden sind, muß man sie in die Abdampfpfannen für

Rohsalz zurückpumpen und frisches Wasser in das ganze Gefäß gehen. Das in C angesammelte reine Salz wird jede Woche einmal durch Ausbaggern mit einer Schaufel von Hartholz oder Kupfer entfernt.

h) Auflösen in besonderen Gefäßen und langsame Kristallisation. Das Rohsalz wird in eisernen oder hölzernen, mit Bleifutter versehenen Zylindern mit Wasser oder Dampf aufgelöst; man bringt die Lösung auf 17° Bé = 1,125 spez. Gew., heiß gemessen. Man löst bei völliger Siedehitze auf und filtriert durch einen Leinwandseih und nochmals durch einen Spitzbeutel beim Einlaufen in die Kristallisiergefäße, gußeiserne Tröge, die auf einem Steinboden stehen; man läßt 8 bis 9 Tage, im Sommer 14 Tage das Reinsalz auskristallisieren. Die Kristalle bringt man in große Spitzbeutel, welche in hölzernen Gestellen hängen oder in Abtropfkästen mit Siebboden und wäscht solche mit Dampfwater, um anhaftendes Chlorcalcium zu entfernen; oder aber man hat schon beim Umkristallisieren zu 10 Hektoliter der heiß hergestellten Lösung 2,5 kg Soda gegeben, wodurch nicht nur Chlorcalcium, sondern auch verunreinigendes Chlorblei als Karbonate ausgefüllt worden und mechanisch suspendiertes Eisenhydroxyd mit zu Boden gerissen wird.

Abgeänderte chemische Verfahren zur Chloratherstellung. Nach dem D.R.P. 92474 von Hargreaves läßt man Chlor direkt auf Kaliumverbindungen einwirken, aber nicht auf gelöstes Kaliumhydroxyd, sondern auf Kaliumsulfat oder noch besser auf Chlorkalium, dem wasserhaltige Magnesia oder Kalk zugesetzt ist; es entsteht eine dickteigige Masse, die mit Wasser behandelt wird, wobei Chlormagnesium bzw. Chlorcalcium in Lösung geht, während das schwerer lösliche Kaliumchlorat zurückbleibt.

Chloratfabrikation mit Magnesia. Muspratt und Eschollmann haben in dem D.R.P. 26698 ein Verfahren beschrieben, wonach das Chlorgas nicht in Kalkmilch, sondern in mit Wasser angerührte Magnesia geleitet wird. Die entstehende Lösung von Magnesiumchlorat und Chlormagnesium wird mit Chlorkalium erhitzt und dadurch eine Lösung von Kaliumchlorat und Chlormagnesium erhalten, aus welcher man den größten Teil des Kaliumchlorats durch Auskristallisierenlassen gewinnt. Die anfallenden Laugen werden weiter erhitzt und dabei das noch in Lösung verbliebene Kaliumchlorat ausgefüllt; die verbleibende nur noch Chlormagnesium enthaltende Mutterlauge wird eingedampft und erstarren gelassen, das feste $MgCl_2$ dann auf Magnesia und Salzsäure bzw. Chlor verarbeitet. — Nach dem Zusatzpatent 27 730 wird die Absorptionslauge, welche 1 Äquivalent Magnesiumchlorat: 5 bis 5,5 Chlormagnesium enthält, durch Eindampfen bis zu 30 bis 40° Bé konzentriert und dann abkühlen gelassen, wobei Magnesiumchlorid auskristallisiert; die restierende Lauge enthält dann noch 4 Äquivalente Magnesiumchlorid auf 1 Äquivalent Magnesiumchlorat; durch Chlorkaliumzusatz erhält man Magnesiumchlorid und Kaliumchlorat, von letzterem kristallisiert die Hauptmasse aus, während 5 bis 10% in der Mutterlauge bleiben, die durch Eindampfen mit Salzsäure zersetzt, werden; man neutralisiert dann mit Magnesiumcarbonat und Dampf ein; das resultierende Chlormagnesium wird auf Magnesia und Chlor verarbeitet.

Chloratdarstellung mit Zinkoxyd. Bayer hat in dem D.R.P. 81804 vorgeschlagen, das Chlorgas in Zinkoxyd zu leiten, wobei als Nebenprodukt das besser verwendbare Chlorzink resultiert. Das zur Absorption dienende Zinkoxyd muß möglichst frei sein von Eisen, Mangan, Arsen und Antimon. Man fügt gleich zu dem mit Wasser aufgeschlämmten Zinkoxyd die theoretisch erforderliche Menge Chlorkalium (auf 3 ZnO: 1 KCl). Vor dem Einleiten erwärmt

man auf 95 bis 98° C., um Ausscheidung von basischem Zinkoxychlorid zu verhindern und um möglichst viel Zinkoxyd in alkalische Lösung zu bringen, wozu auch genug Wasser vorhanden sein muß; ein Überschuß von letzterem ist aber zu vermeiden. Es scheint eine Zwischenbildung von Hypochlorit direkt Chlorat gebildet zu werden. Nach dem Erkalten und Auskristallisieren des Kaliumchlorats wird die Lauge auf 60° Bé eingedampft und auf 0° abgekühlt, um noch mehr Kaliumchlorat abzuschneiden, die Erdmutterlauge, auf 70 bis 75° Bé eingedampft, gibt käufliches Chlorzink. — Nach Friedrich und Guye (Chem.-Ztg. 1904, 703) vollzieht sich die Abscheidung des Chlorates aus der Zinkchloridlösung mit einem Verlust von nur 4 %, wenn man die Lösungen unter verminderten Druck eindampft; das Rohchlorat läßt sich durch einmaliges Umkristallisieren reinigen.

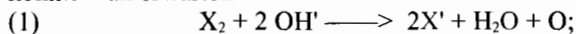
B. Theorie der Darstellung von Chloraten auf elektrochemischem Wege.¹

I. Allgemeine Theorie der anodischen Vorgänge bei der Elektrolyse von Halogenverbindungen.

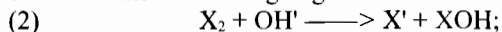
1. Das Anodenpotential. Die Halogene, also auch Chlor, geben solche Anionen, deren Eigenpotentiale bekannt sind; die bei der Elektrolyse von Halogenidlösungen herrschenden Anodenpotentiale liegen meist nicht bei Beträgen, welche einer reversiblen Abscheidung der Halogene entsprechen, vielmehr meist sehr beträchtlich darüber. Zweifellos ist der primäre Vorgang bei der Halogenidelektrolyse stets die Abscheidung von freiem Halogen.

2. Außer den Halogenionen sind an der Anode auch Hydroxylionen vorhanden; ferner treten letztere bei der Elektrolyse von Alkalihalogenid von der Kathode her in den Elektrolyten, während von der Anode her ihm freies Halogen zugeführt wird; man kann auch von vornherein freies Alkali dem Elektrolyten zusetzen. Stets ist dann die Gelegenheit zur chemischen Wechselwirkung von freiem Halogen, mit Hydroxylionen gegeben; die hierbei entstehenden Hypohalogenite MOX und Halogenate MO_3X können als Produkte der Halogenidelektrolyse erscheinen. Gerade die Untersuchungen über letztere haben dazu geführt, den in der reinen Chemie zwar längst bekannten, aber wissenschaftlich noch nicht klargelegten Vorgang der Einwirkung von Halogenen auf Alkalien eingehend zu untersuchen.

a) Die Entstehung der Hypohalogenite. Wirkt ein freies Halogen auf Hydroxylionen ein, so könnte man erwarten



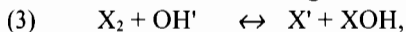
dies trifft beim Fluor zu; bei Chlor, Brom und Jod aber geht aus dem Halogenmolekül nur ein Atom in den Ionenzustand über, das andere aber tritt mit dem seiner Ladung verlustigen OH zu einer Molekel unterhalogeniger Säure zusammen



die unterhalogenigen Säuren sind nun starke Oxydationsmittel und als solche elektromotorisch wirksam; steigert sich ihre Konzentration, so wird ihr Potential immer mehr das eines stärkeren Oxydationsmittels und schließlich gleich demjenigen, mit welchem das Halogen in den Ionenzustand übergeht und zum Verschwinden des Halogens und dem Entstehen von

¹ Nachstehende Ausführungen sind im wesentlichen nach dem Werke von Professor Dr. Fritz Foerster (Dresden): „Elektrochemie wäßriger Lösungen“ (Leipzig 1905) referiert; Herr Geh. Hofrat Prof. Dr. Foerster hat die Freundlichkeit gehabt, dieses theoretische Kapitel selbst durchzusehen.

Halogenionen die treibende Kraft bildet; im Zustand der Gleichheit der beiderseitigen Potentiale ist der Vorgang beendet; die Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf Alkalien führt also zunächst zu dem Gleichgewicht



das bedingt ist durch das Gegeneinanderwirken der freien Halogene und der unterhalogenigen Säuren. Letztere sind nun nicht nur Oxydationsmittel, sondern auch Säuren und gehen als solche unter der Einwirkung von Alkalien (Hydroxylionen) mehr oder weniger vollständig in ihre Salze, die Hypohalogenite, über. Die Neutralisation ist, mit Rücksicht auf den schwach sauren Charakter, keine vollständige, sondern führt zum hydrolytischen Gleichgewicht

(4) $XOH + OH' \leftrightarrow XO' + H_2O$. Da nun im Gleichgewicht (3) stets OH' neben XOH verbleiben, wird sich auch Gleichgewicht (4) stets neben Gleichgewicht (3) einstellen und die Einwirkung eines Halogens auf Alkali führt insgesamt zu den beiden, gleichzeitig eintretenden Gleichgewichten



Die für die Einwirkung von Chlor auf Alkali früher benutzte Gleichung



ist zweckmäßig durch die Gleichungen (5) zu ersetzen. Unter keinen Umständen aber entsteht bei der Einwirkung von Halogenen auf Alkali unmittelbar etwas anderes als unterhalogenige Säure, bezw. Hypohalogenit. Die früher verbreitete Auffassung, daß unter Umständen dieser Vorgang auch unmittelbar zu Halogenaten führen könne, ist mit den bisher erkannten Tatsachen unvereinbar.

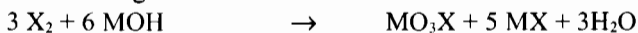
b) Entstehung der Halogenate. Die Halogenate entstehen stets und ausschließlich aus zuvor gebildeten Hypohalogeniten. Der Weg hierzu ist im wesentlichen der, daß unterhalogenige Säuren auf ihre eigenen Salze einwirken und sie dabei in Halogenate überführen



Die hierbei entstehende Halogenwasserstoffsäure setzt alsbald wieder unterhalogenige Säure in Freiheit;



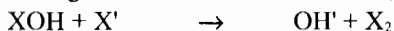
so daß deren Konzentration während des ganzen Vorganges dieselbe bleibt. — Die viel gebrauchte Gleichung



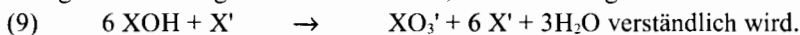
gibt keinen Einzelvorgang wieder, sondern zeigt nur die stöchiometrischen Verhältnisse, in denen das Halogenat zu dem ursprünglich erforderlichen freien Halogen und zu dem aus diesem auf dem Wege zum Halogenat sich bildenden Halogenid steht. — Daß die Gleichungen (7) und (8) dem wahren Sachverhalt entsprechen, lehrt der Umstand, daß z. B. eine schwach alkalische Hypochloritlösung, bzw. eine Lösung von unterchloriger Säure jede für sich recht beständig ist, eine Mischung beider aber alsbald Chlorat gibt.

Von Einfluß ist die Menge des Halogens (Chlor oder Brom), die auf zwei Äquivalente Alkali zur Wirkung kommt; bei Zusatz von unter einem Molekül Halogen entsteht nur Hypohalogenit; ist die Menge des zugegetretenen Halogens gerade 1 Mol., so enthält die Lösung schon sehr kleine Mengen unterhalogeniger Säure neben Spuren von im Gleichgewicht (3) frei

gebliebenen Halogen; bei Chlor ändert sich ein solches System nun sehr langsam. Wird aber der Halogenzusatz ein wenig weiter gesteigert, so tritt schnell Veränderung ein; denn mit der gegenüber dem Hypohalogenit vorhandenen, wenn auch geringen OH'-Konzentration kann das freie Halogen nicht existieren, es muß vielmehr unter Verbrauch eines Teiles dieser OH' unterhalogenige Säure bilden, womit die Bedingungen, für schnelle Halogenatbildung gegeben sind. — Schon Gay-Lussac hatte (cf. Lieb. Ann. 43, 153) festgestellt, daß bei der Einwirkung von Chlor auf Alkali ein Überschuß von Chlor über das Verhältnis $\text{Cl}_2 + 2 \text{MOH}$ zur Chloratbildung nötig ist, während ohne einen solchen Überschuß nur Hypochlorit entsteht. — Endlich treten die Gleichgewichte (5) wieder ein, wenn man unterhalogenige Säure und neutrales Halogenid aufeinander wirken läßt; da das bei der Gleichgewichtseinstellung



entstehende Alkali alsbald Hypohalogenit bilden muß und dieses unter dem Einfluß des Überschusses an XOH Halogenat gibt, so folgt, daß die unterhalogenigen Säuren, zumal diejenigen des Chlors, bei der Einwirkung auf ihre Halogenide äquivalente Mengen freien Halogens und Halogenats liefern müssen, womit die längst bekannte Reaktion



Ferner ist für die Chlorat- (Halogenat-) Bildung die Temperatur von Einfluß; ihre Steigerung beschleunigt in hohem Grade den Vorgang 7, so daß bei höherer Temperatur z. B. ein ganz kleiner Chlorüberschuß genügt, um Hypochlorit sehr schnell und sehr weitgehend in Chlorat zu verwandeln. Bei gesteigerter Temperatur ist aber noch ein anderer Weg zur Chloratbildung möglich, wenn auch gegenüber jenem von ganz geringer Geschwindigkeit; es findet dann nämlich auch in alkalischer Lösung — und zwar mit zunehmender Alkalität etwas schneller — auf einem noch nicht genau festgestellten; aber wahrscheinlich durch die Gleichung

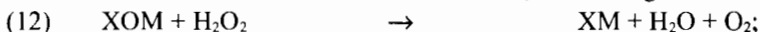


angedeuteten Wege auch Halogenatbildung statt; hierbei tritt aber stets gleichzeitig geringe Sauerstoffentwicklung ein



da diese beiden Vorgänge nur bei höherer Temperatur in Betracht kommen, so empfiehlt schon Gay-Lussac, die Anwendung heißer Alkalilaugen bei der Chloratherstellung zu vermeiden; man findet aber vielfach das gerade Gegenteil angegeben.

Zur Ermittlung der Alkalität oder Azidität einer Hypohalogenatlösung, die ebenfalls für deren chemisches Verhalten wichtig sind, zerstört man den Hypohalogenitsauerstoff durch Eintragen der zu titrierenden Probe in vorher neutralisierte, etwa 3 %ige Wasserstoffsperoxydlösung



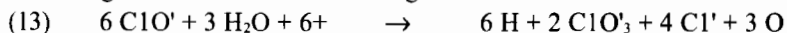
dabei bleibt freies Alkali unverändert übrig, während unterhalogenige Säure in die leicht zu titrierende Halogenwasserstoffsäure übergeht:



3) Allgemeine Theorie der Elektrolyse von Halogenidlösungen. Da das anodisch entwickelte Chlor und das kathodisch entstehende Alkali nicht gleichmäßig im Elektrolyten verteilt sind, so wird nicht überall sich Gleichgewicht (5) einstellen, sondern dicht an der Anode wird noch freies Halogen und in der Anodennähe auch noch in erheblichem Maße freie unterhalogenige Säure neben Hypohalogenit vorhanden sein, nahe an der Kathode aber freies Alkali neben Hypohalogenit. Damit ist aber in der Anodennähe die Möglichkeit der rein chemischen, sog. sekundären Halogenatbildung gegeben, indem Hypohalogenit in Halogenat

übergeführt wird. Freilich ist die Schicht, in der an der Anode dieses Möglichkeit besteht, sehr schmal; da auch die Geschwindigkeit der rein chemischen Chloratbildung eine nur beschränkte ist, kommt diese Möglichkeit in neutraler Chloridlösung praktisch kaum in Frage.

Andererseits gestattet aber die Lage des Anodenpotentials bei der Chloridelektrolyse, daß die Anionen des Hypochlorits ClO' an der Anode zur Entladung kommen; im entladenen Zustand zersetzen sie wahrscheinlich Wasser unter Sauerstoffentwicklung, da die Produkte dieser Entladung nachweislich der Gleichung



entsprechen; diese Entladung gibt also nicht nur Sauerstoff, sondern auch Chlorat. Man bezeichnet den durch Gleichung (13) wiedergegebenen Vorgang als den der anodischen Chloratbildung; durch ihn wird das Anwachsen des Hypochlorits beschränkt, welches reichlich entstehen müßte, wenn es lediglich durch die verhältnismäßig langsame Chloratbildung weiter umgewandelt würde. Ob daneben unter Umständen auch Chloratbildung durch primäre Oxydation durch den Elektrolytsauerstoff erfolgt, ist eine offene Frage; jedenfalls könnte es sich nur um einen Nebenvorgang handeln.

Bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen gibt somit das anodisch primär entstehende Chlor mit dem gleichzeitig an der Kathode in äquivalenter Menge entstehenden Alkali im Elektrolyten zunächst Hypohalogenit; letzteres kann sich dabei aber nur in beschränktem Maße ansammeln und geht während des Stromdurchganges bald auf dem bezeichneten Wege in Chlorat über. Das Chlorat kann weiterhin vom Strom zu Perchlorat oxydiert werden; aber dieser Anodenvorgang findet nur in sehr geringem Umfange oder gar nicht statt, sobald noch größere Mengen von Halogenid anwesend sind. Unter dieser Voraussetzung sind die Chlorate, ähnlich auch die anderen Halogenate, die Hauptprodukte der Alkalichlorid-, bzw. überhaupt der Alkalihalogenidelektrolyse, natürlich immer vorausgesetzt, daß anodische und kathodische Produkte nicht voneinander getrennt gehalten werden.

Es werden, also bei der elektrolytischen Herstellung von Halogensauerstoffverbindungen zunächst die auch zu deren rein chemischer Darstellung erforderlichen Stoffe, Alkali und freies Halogen, vom Strome geliefert; der große Vorteil der elektrolytischen Herstellung liegt also nicht in einer Energieersparnis gegenüber der rein chemischen Bildungsweise, sondern in der großen Bequemlichkeit, mit welcher man mit Hilfe des Stromes die erforderlichen Ausgangsmaterialien im richtigen Mengenverhältnis aus den in der Natur vorkommenden Halogeniden (KCl , NaCl) erzeugt. Ein weiterer erheblicher Vorteil ist der, daß die bei der Elektrolyse stets abfallenden Halogenide alsbald neues Ausgangsmaterial bilden; man kann daher durch den Strom eine gegebene Halogenidmenge sehr weitgehend in Halogenat umwandeln; die Elektrolyse bietet demnach den weitaus besten Weg zur Herstellung der Halogenate.

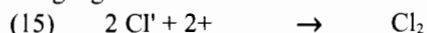
Dagegen ergab sich als Nachteil die leichte Reduzierbarkeit der anodischen Oxydationsprodukte, also besonders des in erster Linie entstehenden Hypochlorits an der Kathode. Man hat sich daher bemüht, diese Reduktionswirkung zu vermeiden, was auch Foerster und seinen Schülern gelang, indem dieselben Elektrolysierbedingungen ausarbeiteten, unter denen durch die Elektrolyse selbst ein auf der Kathode aufliegendes Diaphragma erzeugt wird. Bischoff und Foerster und ebenso P. Oettel¹ bewirkten durch Zusatz von Chlorcalcium die Ablagerung einer Kalkschicht auf der Kathode, wodurch dem Hypochlorit sozusagen der

¹ Ztschr. Elektrochem. 1898, Hft. 20;

Weg zu dem an der Kathode in statu nascendi auftretenden Wasserstoff abgeschnitten wird. Das gebildete Kalkdiaphragma haftet aber nicht immer genügend fest auf der Kathode; Mueller und Büchner¹ haben deshalb neuerdings sich bemüht, durch Zusatz von Schutzkolloiden, bes. Weizenstärke, ein besseres Haften herbeizuführen; ähnliche Wirkung haben auch die in dem D.R.P. 141372 erwähnten Harze. E. Mueller² hat dann in dem Zusatz von Kaliumchromat zum Elektrolyten das Mittel gefunden, die Reduktion vollständig zu unterbinden; es entsteht ein ideales, kaum sichtbares, aus einem Chromoxyd bestehendes Schutzdiaphragma auf der Kathode. Dadurch war einerseits zuerst die Möglichkeit gegeben, die anodischen Vorgänge ohne Störungen durch die kathodischen Erscheinungen kennen zu lernen, andererseits die großen Vorteile bei der Elektrolyse für die Darstellung der Halogenate uneingeschränkt auszunützen.

II. Spezielle Theorie der elektrolytischen Darstellung von Hypochlorit und Chlorat.

1. In neutraler Lösung. Bei der Elektrolyse einer neutralen Alkalichloridlösung, in welcher die Elektroden ohne Diaphragma einander gegenüber hängen, und welche zum Ausschluß aller Reduktion einen Zusatz von 0,2 g K_2CrO_4 auf 100 ccm erhalten hat, besteht nach der Theorie der Halogenidelektrolyse die Wirkung des Stromes darin, daß das an der Anode durch den Vorgang



zunächst frei werdende, im Beginn der Elektrolyse auch in geringem Grade entweichende Chlor mit dem von, dem kathodischen Wasserstoff im Elektrolyten herumgewirbelten Alkali Hypochlorit gibt, und daß in der Anodennähe dauernd ein Überschuß an unterchloriger Säure bzw. von ein wenig Chlor, an der Kathode von freiem Alkali im Elektrolyten besteht.

An platinierter Anode findet zu Beginn der Elektrolyse einer neutralen Alkalichloridlösung tatsächlich keine nennenswerte Sauerstoffentwicklung statt. In den jetzt an der Anode herrschenden Gleichgewichten



ist die ClO' -Konzentration so außerordentlich klein, daß sie bei dem durch die Chlorentladung gegebenen Anodenpotential noch nicht mit entladen werden kann. Im Fortgang der Elektrolyse wird nun immer weiter Hypochlorit im Elektrolyten gebildet und immer mehr ClO' dringt gegen die Anode vor; es wird dann immer reichlicher entladen, indem Sauerstoff entweicht und anodische Chloratbildung eintritt. Wenn der stationäre Zustand erreicht ist, beträgt der Stromverlust durch Sauerstoffentwicklung 33,3%, die Stromausbeute an gebundenem Sauerstoff (Chlorat) 66,7%.

2. In angesäuerter Lösung. Es entsteht hierbei nicht nur unmittelbar an der Anode freie unterchlorige Säure, sondern auch im größten Teil des Elektrolyten; damit ist der sekundären Chloratbildung in erheblichem Umfange Gelegenheit gegeben, sich zu betätigen und einen Teil der sonst der anodischen Chloratbildung zugefallenen Aufgabe zu übernehmen. Da die sekundäre Chloratbildung aber ohne Stromverluste durch Sauerstoffentwicklung verläuft, so

¹ Ztschr. Elektrochem. 1910, S. 93.

² Ztschr. Elektrochem. 1899, S.469; 1900, S. 398; 1902, S. 909. Im D.R.P. 110505 beschreibt Imhoff eine Anwendung des Chloratzusatzes, ohne die Art seiner Wirksamkeit klar erkannt zu haben

wird die Stromausbeute an Chlorat verbessert. Mit glatter Anode kann man so eine Stromausbeute von 90 bis 95%, mit platinierter Anode sogar eine solche von 99% Chlorat erzielen, dessen Bildung dann fast ganz sekundär erfolgt, während anodische Chloratbildung so gut wie nicht mehr auftritt. Die erforderliche Ansäuerung kann man einer Chloridlösung z. B. durch Bikarbonat (D.R.P. 83536 und 89844), durch Flußsäure (D.R.P. 153859) oder durch Zusatz von Bichromat statt Monochromat geben. Am zweckmäßigsten setzt man, nachdem der Strom schon eine erhebliche Hypochloritmenge gebildet hat, dem anfangs neutralen Elektrolyten so viel konzentrierte Salzsäure zu, daß ein Teil seines Hypochlorits in unterchlorige Säure übergeht; man erhält dann günstige Stromausbeuten. — Wenn man in neutraler Lösung arbeitet, so bewirkt Zusatz von Kalk- oder Magnesiasalzen dadurch einen ähnlichen Effekt, als Abscheidung von Kalk oder Magnesia an der Kathode, also Alkalientziehung, einer Ansäuerung gleichkommt.

3. In alkalischer Lösung. Der Verlauf der Alkalichloridelektrolyse in alkalischer Lösung wurde von F. Oettel in seinen grundlegenden Arbeiten festgestellt.¹ Fügt man einer Chloridlösung von vornherein allmählich immer größere Mengen freien Alkalihydrats hinzu, so wird dadurch die maximale Hypochloritkonzentration immer weiter herabgesetzt und der Zeitpunkt, an welchem der stationäre Zustand eintritt, also Hypochloritkonzentration und anodische Sauerstoffentwicklung konstant werden, stellt sich immer früher ein. Ist schließlich eine starke Alkalichloridlösung durch freies Alkali etwa 0,2 bis 0,3 normal, so sind die im Elektrolyten noch auftretenden Beträge an Hypochloritsauerstoff auf wenige Milligramm herabgegangen und der Zeitpunkt des Eintrittes des stationären Zustandes liegt so nahe beim Beginn der Elektrolyse, daß diese fast nur von Anfang an eine konstante Sauerstoffentwicklung und so gut wie ausschließlich Chlorat liefert. In starker alkalischer Lösung spielen sich dieselben Anodenvorgänge ab wie in neutraler Lösung; ein Unterschied besteht nur darin, daß in starker alkalischer Lösung das an der Anode frei gemachte Chlor sofort Hypochlorit bildet; dieses also sich nicht erst im Elektrolyten anreichern braucht, um die zur Entladung erforderliche Konzentration seiner Anionen an der Anode zu geben. Es kann daher sofort anodische Chloratbildung eintreten, die nur Spuren von Hypochlorit übrig läßt. Zugleich erfolgt die diesen Vorgang begleitende Sauerstoffentwicklung mit 33,3% des Stromes, vermehrt um Sauerstoff aus dem an der Anode vorhandenen OH⁻-Überschuß, so daß die Stromausbeute an Chlorat jetzt 60 bis 62% beträgt. Andererseits braucht man sich jetzt nicht gegen Reduktion zu schützen, da so gut wie kein Hypochlorit an die Kathode kommt und das Chlorat im allgemeinen elektrolytisch nicht reduziert wird.

C. Die Praxis der elektrolytischen Darstellung von Kaliumchlorat.

Im Jahre 1851 nahm der englische Chemiker Charles Watt in seinem Vaterland das Patent Nr. 13785 (1851) auf ein praktisches Verfahren zur „Zersetzung von Salz und anderen Substanzen, sowie Trennung in die Komponenten“; im dritten Teil dieses Patentbeschlusses wird die Anwendung der Elektrolyse für Bildung von Hypochlorit und Chlorat beschrieben.

¹ Ztschr. Elektrochem. 1894, S. 474

Watt verwendet eine Chloridlösung, der etwa 10 % von der Gewichtsmenge des Salzes freies Alkali oder Erdalkali zugesetzt ist; die Elektroden sind in dem Gefäß übereinander angeordnet, die untere dient zur Abscheidung des Chlors, die obere zu der des Metalls; letzteres löst sich in dem Wasser unter Verdrängung von Wasserstoff an Metallhydroxyd; hierauf wirkt das in Freiheit gesetzte Chlor unter Bildung von Hypochlorit; wenn man die Temperatur niedrig hält, so bleibt die Reaktion hierbei stehen; bei weiterer Wärmezufuhr wird Hypochlorit zersetzt, indem Alkali- bzw. Erdalkali chlorat und das Chlorid der betreffenden Base entsteht; letzteres wird wiederum durch den elektrischen Strom in Hypochlorit übergeführt. Watt sagt in dem Patent: diese Reaktion oder Aufeinanderfolge von Zersetzungen und chemischen Umsetzungen dauert an, bis ich den Versuch unterbreche; dies geschieht wenn die Hälfte bis zwei Drittel des Salzes in das gewünschte Chlorat übergeführt ist. Das auf diese Weise erhaltene Chlorat — oder wenigstens der größte Teil desselben — wird dann durch Kristallisation von der Lösung getrennt, indem das unzersetzte Salz zurückbleibt; letzteres kann nach Hinzufügen von neuen Mengen desselben Salzes noch einmal diesem Prozeß unterworfen und so ein Teil davon, wie oben, beschrieben, in Chlorat übergeführt werden. Das Elektrolysisgefäß ist mit einem Mantel umgeben, in dem ein Dampfzuführungs- und ein Dampfableitungsrohr mündet, da bei der Chloraterzeugung in der Wärme gearbeitet wird.

Obwohl Watt also damals schon ein klares Bild der Vorgänge hatte, setzte die industrielle Entwicklung des Verfahrens doch erst erheblich später, nämlich im Jahre 1886, ein. Die Gründe hierfür waren vornehmlich allgemein wirtschaftlicher Art, denn erst die Ausnützung der Wasserkräfte ermöglichte billige Erzeugung elektrischer Kraft; auch waren rationelle Dynamomaschinen, deren Konstruktion dann durch die Entwicklung der elektrischen Beleuchtungsindustrie gefördert wurde, eine Vorbedingung für die Entwicklung der elektrochemischen Industrie. So konnten erst etwa 35 Jahre nach Watt die Chemiker Gall und Montlaur die elektrolytische Chloraterzeugung tatsächlich in die Praxis einführen; es geschah dies zunächst in einer Versuchsfabrik in Villers-Sainte Sépulcre in der Schweiz im Jahre 1886. Das Verfahren selbst ist in dem englischen Patent 4686 (1887) folgendermaßen beschrieben:

Die positive Elektrode besteht aus Platin oder am besten aus einer Legierung des Platins mit 10 % Iridium; als negative Elektrode kann Eisen oder vorzugsweise Nickel angewandt werden. Die Flüssigkeit wird dadurch auf der gewünschten Temperatur erhalten, daß man sie durch eine im Elektrolysisgefäß befindliche Platinspirale oder Platinrohr erhitzt. — Die Chloridlösung wird in einem Gefäß, das mit einer porösen Scheidewand versehen ist, der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt; das Gefäß kann aus Ton, Steingut oder einem andern geeigneten Material bestehen und ist mit einem porösen Diaphragma (Ton, Pappe), welches keine organischen oder andere durch Chlorsäure zerstörbaren Substanzen enthält, versehen. — Um die reduzierende Wirkung des an der Kathode abgeschiedenen Wasserstoffes zu verhindern, läßt man die Flüssigkeit im Kathodenraum durch außerhalb des Apparats befindliche Rohre nach dem Anodenraum hin zirkulieren, so daß sich die im Kathodenraum gebildete Base mit der Chlorsäure im Moment ihrer Entstehung verbinden kann.

Bei Beginn des Verfahrens kann man in gleicher Weise eine von einer früheren Operation stammende Base in den Anodenraum geben. Die Lösung wird vorzugsweise auf einer

Temperatur von 45 bis 55° während des Prozesses gehalten. Die Höhe der Spannung ist abhängig von der Affinität des Chlors zu dem Metall und hat für Kaliumchloraterzeugung einen Wert von 4,34 Volt; die Stromstärke kann in weiten Grenzen variieren, gewöhnlich verwendet man 50 Ampere pro qdcm. Obwohl horizontale Elektroden angewendet werden, ist doch zur besseren Mischung der Anoden- und Kathodenlösungen eine Rührvorrichtung vorgesehen. Die Trennung der resultierenden Chlorate und Chloride erfolgt auf Grund der verschiedenen Löslichkeit.

Man erzielte so eine Stromausbeute von höchstens 25 % während 75 % unausgenutzt verloren gingen, was nur infolge der billig erworbenen und ausgebauten Wasserkräfte damals möglich war. Nach einer späteren Modifikation (franz. Pat 242073) wird ohne Diaphragma gearbeitet und nur die Kathode mit einem Asbestmantel umgeben, um die Reduktionswirkung des an der Kathode abgeschiedenen Wasserstoffes möglichst aufzuheben. Das Gall-Montlaursche Verfahren wird industriell ausgeübt in zwei Fabriken der Pariser Société d'Electrochimie, welche sich in Vallorbe in der Schweiz und in St. Michel de Maurienne in Savoyen befinden; über diese Anlagen finden sich ausführliche Mitteilungen in dem Buche von Kershaw: Die elektronische Chloratindustrie, S. 21—26.

Im Jahre 1890 nahm O. Carlson die schwedischen Patente Nr. 3614 und Nr. 8149, zu deren industrieller Verwertung die Superfosfat-Fabriks-Aktiebolag in Stockholm im Jahre 1894 eine Fabrik in Mansboe und im Jahre 1899 eine solche in Alby (in Schweden) in Betrieb setzte. Die Patentschrift besagt:

Man hat bisher Bilder mit Diaphragmen verwendet, in denen das gebildete Alkalihydrat getrennt abgeschieden wurde, während man dem Anodenraum eine entsprechende Menge Erdalkali zusetzte. Nach unserem Vorfahren wird in einem Bad ohne Diaphragma gearbeitet; das Alkalihydrat setzt sich hierbei kontinuierlich mit dem Chlor unter Bildung unterchlorigsaurer resp. chlorsaurer Alkalien um; von Anfang an muß man eine kleine Menge Alkali oder Erdalkalihydrat zugeben. Die Anode besteht aus Kohle, die Kathode aus Eisen. Hat die Lösung im Elektrolysebad einen gewünschten Gehalt an unterchlorigsaurem bzw. chlorsaurem Alkali erreicht, so wird sie abgezogen und vorsichtig bis zum Kochen erwärmt, wodurch das unterchlorigsaure Alkali in chlorsaures Alkali und Alkalichlorid übergeführt wird. Die Lösung enthält noch dem Kochen Kaliumchlorat und Chlorkalium, bzw. Natriumchlorat und Chlornatrium; im ersteren Falle läßt man das schwer lösliche Kaliumchlorat auskristallisieren; im letzteren Falle dampft man zunächst ein, bis das Chlornatrium auskristallisiert, dann läßt man erkalten.

In Kanada beschäftigten sich — um die Kraft der Niagarafälle auszunutzen — Franchot und Gibbs mit der elektrolytischen Chloratdarstellung; ihr erstes Patent war das englische Nr. 4869 (1893); nach Gründung einer Fabrik (National Electrolytic Co.) wurde das Verfahren verbessert und das englische Patent Nr. 393 (1901) genommen, dem das D.R.P. 144109, sowie die amerikanischen Patente 665426/27 entsprechen.

Bei dem Verfahren werden die Chloridlösungen, die kontinuierlich durch eine Reihe enger Zellen fließen, der Wirkung eines die hintereinander geschalteten Zellen durchfließenden Stromes ausgesetzt, in jeder Zelle zwischen zwei, 0,13 cm voneinander entfernten Elektroden, die voneinander isoliert angebracht, aber nur durch die Flüssigkeit getrennt sind (also ohne Diaphragma); der Lösung einer jeden Zelle wird durch den Strom selbst Wärme zugeführt, die genügt, um die Temperatur auf den für die Zersetzung der Hypochlorite erforderlichen Grad zu bringen; die Lösung tritt kalt ein und 43 bis 49° warm aus. Der Inhalt einer jeden Zelle beträgt 250 bis 500 ccm, die Stromdichte 45 Ampere pro qdcm (0,45 pro qcm). Stromdichte und Geschwindigkeit der den Apparat durchfließenden Lösung werden so gewählt, daß die Lösung auf der für die Zersetzung der Hypochlorite erforderlichen Temperatur von 40 bis 50° gehalten wird. Beim Verlassen der Zelle soll die Lösung einen geringen Gehalt an Chlorat haben, am besten 1,5 bis 1,75 %, jedenfalls weniger als 3 %.

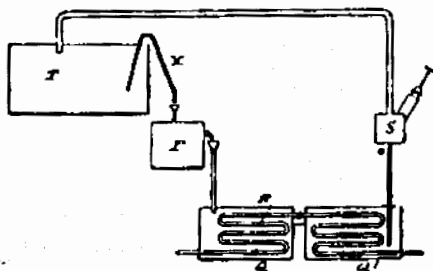


Fig. 2. Skizze von Vorratsgefäß, Zellenbatterie und Kühlgefäßen.

In den Zellen besteht die Anode aus dünnem Platinblech, das durch Unterlage einer Bleiplatte widerstandsfähig gemacht ist; als Kathode nimmt man vertikale Drähte oder Metallstäbe von weniger als 6 mm Durchmesser. Um die Aufstellung einer Serie von Zellen zu erleichtern, wird die Metallplatte, welche als Stütze für die Anode einer Zelle dient, als Rückwand einer anderen Zelle eingesetzt; zwischen Kathode und Zellenrückwand besteht metallische Verbindung, zwischen jedem Elektrodenpaar geeignete Isolation. — In der Praxis läßt man die Chloridlauge aus dem Behälter *T*

mittels Heber *x* in die Zellenbatterie fließen und zwar durch Trichterröhren, welche bis an den Boden der Zellen in letzteren eintauchen, so daß die Lauge die Zellen in aufsteigender Richtung durchströmt. Die gebildete Chloratlösung fließt dann oben bei *P* ab in Kühlgefäße *Q*, *Q'* usw., welche mit Kühlschlangen *R* ausgerüstet sind; die durch Auskristallisieren vom Chlorat befreite Lauge wird durch eine Pumpe *S* nach dem Behälter *T* zurückbefördert, wo die Ergänzung des Chloridabganges stattfindet. (Fig. 2.)

Das in Chedde in der Haute-Savoie im Großbetrieb zur Chloratfabrikation angewandte Verfahren beruht auf Patenten von Corbin und von Lederlin. Das franz. Patent 226257 (1892) von Corbin bezweckt:

1. die Zerstörung der Anodenfassung zu verhindern,
2. das Auftreten von Salzabscheidungen an den Kathoden zu verhindern,
3. das Abziehen des Schaumes und der leichten Abscheidungen, nach Maßgabe ihrer Entstehung an der Oberfläche des Bades zu ermöglichen.

In den Patentansprüchen werden spezialisiert:

1. Anoden, die aus einem dünnen Platinblech bestehen, welches von zwei Ebonitrahmen gehalten wird, indem die Anodenstromzuführung durch ein dickeres Platinblech gebildet wird, welches mit der Anode durch Schweißung vereinigt ist. Die Anode und der Stromzuführungstreifen können auch in einem Stück erhalten werden, wenn man ein Platinblech durch ein Walzwerk gehen läßt, welches den vertieften Abdruck des

Stromzuführungsstreifens hat. Diese Anoden können in gewissen Fällen auch durch ein Platinnetz gebildet werden, doch muß dann der Stromzuführungsstreifen gefaltet und dazwischen das Netz eingepreßt werden. —

2. Ein vollkommenes Untertauchen der unbeweglichen Anoden in dem Bade und ein Ableiten der Lauge über den ganzen Rand des Bottichs hinweg, um ein vollständiges Fortführen des Schaumes und der leichten Niederschlagsteilchen zu bewirken. —

3. Unbewegliche und auf ihrer ganzen Fläche wirksame Kathoden, d. h. in Gestalt und Oberfläche genau dem wirksamen Teile der Platinanoden gleichend und diesen genau gegenüber gestellt. —

4. Anbringung eines Gitters auf den Kathoden, das genau dem von den Verstärkungsstäben auf den Anoden gebildeten gleicht, wenn deren geringe Festigkeit es erfordert, indem diese Gitter auf den Kathoden durch Lack oder Kautschukbänder hergestellt werden, um die Anoden- und Kathodenflächen völlig gleich zu machen aus dem oben beschriebenen Grunde.

5. Anordnung der Bäder ans nicht leitendem Material: Zement, Porzellan, einem lackierten Materiale, Ebonit, Glas usw. von denen zwei gegenüberliegende Wände mit Platten versehen sind, die Nuten enthalten, um die Anoden und Kathoden in der gewünschten Entfernung zu halten; die Flüssigkeit tritt von unten in die Gefäße ein und fließt über den ganzen Rand derselben ab, nachdem sie elektrolysiert ist.

Das franz. Patent 238612 (1894) von Corbin beschreibt einen Elektrolysierapparat, bestehend aus zwei Stromzuführungsplatten, einer positiven und einer negativen, zwischen denen sich eine Anzahl Elektroden befindet, frei in der Flüssigkeit in einem gemeinsamen, nicht leitenden Bottiche, parallel den Stromzuführungsplatten, derart, daß zwischen je zwei derselben ein kleiner Elektrolyseur gebildet wird, für den folgende Angaben gelten:

1. Anordnungen, durch welche alle seitlichen Stromverluste verhindert werden können, darin bestehend, daß jede Elektrode mit einem Rahmen aus einem isolierenden, dem Elektrolyten entsprechenden Materiale mit breitem Rande umgeben ist, indem diese Breite so groß gewählt wird, daß die seitlichen Stromverluste verhindert worden, d. h. indem man den Widerstand für den Strom, der seitlich um die Platten fließt, größer macht als der Widerstand ist, den der Strom beim Durchfließen der Platte zu überwinden hat.

2. Anwendung von Rahmenelektroden, welche ganz in das Bad getaucht werden oder dasselbe nur wenig überragen und an bestimmten Entfernungen voneinander gehalten werden durch Platten oder Querstäbe, die mit Nuten versehen und beiderseits in den Wunden des Bottichs befestigt sind, so daß sich diese Rahmen sehr leicht unabhängig voneinander herausnehmen und entfernen lassen; — diese Rahmen sind aus einem nicht leitenden, der Art des Bades entsprechenden Materiale hergestellt und halten, wie oben beschrieben, die leitenden Metallbleche, welche die eigentlichen Elektroden bilden.

3. Anwendung von zwei Stromzuführungen, die je von einer dicken Platte gebildet werden, welche leitend ist, aus demselben Materiale wie die Elektroden oder aus einem anderen leitenden Materiale besteht und mit einem dünnen Blech aus demselben Metall wie die Elektroden bedeckt ist, von Größe und Gestalt der Elektroden, diesen genau gegenübergestellt auf der Innenseite des Bottichs vor einer Öffnung, die in der Wand angebracht ist und gestattet, die Stromzuleitung und die Vorrichtung, welche, die dicke Platte gegen die Wand preßt und so

eine für den Elektrolyten dichte Verbindung herstellt, vor der Wirkung des Elektrolyten zu schützen. —

4. Einteilung des Bottichs in mehrere für den Elektrolyten dichte Kammern, um, wie oben gesagt, die seitlichen Stromverluste zu vermeiden, bei einer bestimmten Zahl von Elektroden, um die Rahmen dieser Elektroden nicht zu groß machen zu müssen.

Von besonderer Bedeutung ist das D.R.P. 136678 (1902) von Pierre Lederlin: Verfahren zur Darstellung von Chloraten und Perchloraten durch Elektrolyse von Lösungen von Chloriden bzw. Chloraten bei Gegenwart von Chromaten als Hilfsmittel, darin bestehend, daß man die Chromsäure während des ganzen Verlaufs der Elektrolyse ganz oder teilweise im Zustand von Bichromat hält, zu dem Zweck andauernd eine sehr hohe elektrochemische Ausbeute, unter andauerndem Gebrauch derselben Lösungen und derselben Kathoden zu erhalten, sowie um jede Zerstörung oder jedes Verschlechtern der Kathoden zu vermeiden. Man fügt der Flüssigkeit entweder kontinuierlich oder in Zwischenräumen im Laufe der Elektrolyse oder auf einmal nach der Elektrolyse eine geringe Menge einer verdünnten Säure, im besondern verdünnte Salzsäure zu, die das Ganze oder einen Teil des vorhandenen neutralen Chromats in Bichromat überführt, wodurch außerdem bei Anwendung von verdünnter Salzsäure während der Elektrolyse der Chlorgehalt sehr niedrig gehalten wird und nach der Elektrolyse sehr rasch ohne jede andere Operation und ohne irgend eine Entwicklung von störendem Chlorgas auf Null sinkt, so daß die aus dem Elektrolysator austretenden Flüssigkeiten völlig entchlort sind, und man daher mit diesen Flüssigkeiten, da sie nicht mehr oxydierend wirken, bequem weiterarbeiten und beliebiges Material für Behälter und Rohrleitungen verwenden kann. Durch den Salzsäurezusatz wird dauernd ein Teil des Hypochloritsauerstoffs in Gestalt von unterchloriger Säure erhalten. Die Lösung bleibt bei richtigem Salzsäurezusatz gelb, während sie ohne Säurezusatz orange ist. — Man arbeitet mit einer Stromdichte an der Anode (glattes Platin-Iridium-Blech) von 0,1 bis 0,2 Amp. pro Quadratcentimeter und erzielt durch diese hohe Stromdichte eine dauernde Erwärmung des Elektrolyten auf 70 bis 75° C.

Lederlin macht in der Patentschrift folgende spezielle Angaben über Kaliumchloraterzeugung nach seinem Verfahren. Die Untersuchung wurde in einer Batterie von 42 in Spannung geschalteten Elektrolysatoren ausgeführt, offenen Zellen, von denen jede als Anode ein Platinblech von 10 qdm Gesamtoberfläche besaß und als Kathode zwei Platten aus Kupfer, Bronze, Messing, Eisen oder Guß von einer Gesamtoberfläche von 32 qdm. Die Batterie verbrauchte im Mittel 2400 Amp. bei 230 Volt Spannung; für jede Zelle betrug die mittlere elektrische Konstante 2400 Amp. und 5,4 Volt. Die Versuche wurden durch aufeinanderfolgende Operationen ausgeführt, d. h. mit einmaligem Ansäuern am Ende jeder Operation, wenn man die Elektrolysatoren entleert.

Gesamtdauer der Versuche: 60 Tage; an jedem der 60 Tage wurden 40 Operationen durchgeführt; während jeder Operation hat ein einziger Elektrolysator im Mittel 33,1 Stunden gearbeitet, also $33,1 \times 40 = 1324$ Stunden; er hat daher während des Gesamtversuches $1324 \times 2400 = 3177600$ Ampèrestunden, d. i. für die ganze Batterie einen Verbrauch von 3177600 x

42 = 133459200 Ampèrestunden. Am Anfang der ersten Operation ist die Flüssigkeit eine Auflösung von handelsüblichem 98,5%igen Chlorkalium, welche 240 kg KCl und 13 kg $K_2Cr_2O_7$ pro Kubikmeter enthält. Die Temperatur erhöht sich während des Versuchs auf 75° C. Man unterbricht die Operation, wenn die Flüssigkeit 32 Bé beträgt, in dem Moment, in welchem das Chlorat in den Elektrolysatoren bei der herrschenden Temperatur auszukristallisieren beginnt. —

Von da an und bei jeder folgenden Operation kommt die angewendete Flüssigkeit von der vorliegenden Operation, nachdem sie den folgenden Behandlungen unterworfen ist:

a) Ansäuern durch verdünnte Salzsäure, sobald die Flüssigkeit von den Elektrolysatoren austritt.

b) Erkaltenlassen, um das Chlorat als Kristall abzuscheiden,

c) Wiedereinführen von Kaliumchlorid, um den Gehalt an KCl auf ungefähr 230 kg pro Kubikmeter zu bringen. —

Die Flüssigkeit enthält unter diesen Bedingungen am Anfang der zweiten und jeder der späteren Operationen pro Kubikmeter 230 kg KCl, 13 kg $K_2Cr_2O_7$ und 13 bis 15 kg $KClO_3$ (diejenige Menge, die in der Kälte in Lösung bleibt). Am Anfang jeder Operation beträgt der Gehalt an $K_2Cr_2O_7$ 13 kg und am Ende hat er sich auf 8 kg pro Kubikmeter erniedrigt, da der Rest Chromsäure in K_2CrO_4 übergegangen ist. Das Sauermachen wird unterbrechen, wenn die Flüssigkeit kein K_2CrO_4 mehr enthält.

Resultate: 1. Ausbeute. Anzahl der in der Batterie während der 40 Operationen verbrauchten Amperestunden 134400000. Chlorat als Salz während dieser Zeit abgeschieden oder in den Flüssigkeiten am 60. Tage in Lösung bleibend, folglich sämtliches produziertes Chlorat 93000kg. Ausbeute in Grammen pro Amperestunde $9300000/13440000 = 0,69$ (theoretische Ausbeute = 0,763), also 90% der theoretischen Ausbeute.

2. Verhalten der Kathoden. Es kann keine Spur eines Angriffs oder einer Zerstörung der Kathoden am Ende des 60. Tages festgestellt werden. Sie sind einfach mit einem Überzug eines weißlichen Niederschlages bedeckt, der von Verunreinigungen des angewandten Chlorides und dem Wasser herrührt (Calcium, Magnesiumchlorid usw., welche unlösliche Salze oder Oxyde bilden).

3. Chlorometrischer Grad während der Elektrolyse. Am Anfang jeder Operation ist der chlorometrische Titer, nach der Penotschen Methode bestimmt, gleich Null. Am Ende jeder Operation erhöht er sich auf 0,9 bis 1,2 g pro Liter.

4. Entchlorung der Flüssigkeit nach jeder Operation. Die warme Flüssigkeit, die den eben erwähnten Gehalt an Chlor beim Aufhören der Elektrolyse besitzt, wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wie es oben ausgeführt worden ist. 1 ¼ Stunde später ist der chlorometrische Titer im Mittel gleich Null. Während der 40 Operationen hat niemals eine Entwicklung von gasförmigem Chlor stattgefunden.

Die nach den Patenten von Corbin und Lederlin arbeitende Fabrik in Chedde ist seit 1896 in dauerndem Betrieb; mit einem Kraftverbrauch von 12000 PS. erzeugt sie jährlich 4000 Tonnen Chlorate; die Wasserkraft- und elektrische Anlage der Fabrik ist in dem Buche von Kershaw beschrieben. Das die Zersetzungsbottiche enthaltende Gebäude ist 130 m lang, 70 m breit und 21,5 m hoch.

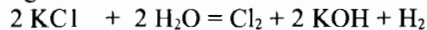
Im Gegensatz zu allen anderen elektrochemischen Chloratfabriken arbeitet die von der United Alkali Co. (Liverpool) in den Vereinigten Staaten (Bay City)

gegründete Chloratfabrik (North American Chemical Co.) mit Dampfkraft. Die dort angewandten Verfahren sind näher beschrieben in den englischen Patenten 15396 (1903), von, Hurter, 9002 (1898) von Brock und United Alkali Co., 1017 (1899) von Imhoff und 19120 (1899) von Imhoff.

Nach den beiden ersteren Patenten wurde eine alkalische Chloridlösung bei 60 bis 80° elektrolysiert mit Diaphragma. Der Patentanspruch von 9002 (1898) lautet: Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Kalium- oder Natriumchlorat, dadurch gekennzeichnet, daß metallische Zellen oder Gefäße, welche die Kathoden bilden und mit einem porösen Belag und Platinanode versehen sind, terrassenförmig angeordnet werden. Zwecks Weiterleitung der Flüssigkeit sind die Gefäße mit Überflußrohren und jede Zelle oder Gefäß ist mit der Anode des nächsten leitend verbunden. —

Im Jahre 1899 wurden statt der Zellen mit Diaphragma die allgemein für Chloraterzeugung verwendeten offenen Zellen eingeführt; nachdem Patent 19120 (1899) wird eine verbesserte Platindrahtanode mit zwei Kathoden aus Nickelplatten verwendet. Die elektrolytische Anlage soll aus 672 kleinen Zersetzungszellen bestehen. Nach dem Patent 1017 (1899) werden der zu elektrolysierenden Alkalichloridlösung zur Verringerung sekundärer Reaktionen Substanzen zugesetzt, die alkalisch oder schwach sauer reagieren können, wie Tonerde, Borsäure, Kieselsäure, Bariumphosphat usw.

Bei Tonerde gehen dann folgende Reaktionen vor sich:



Die Menge des zugesetzten Alkalis braucht nur gering zu sein, da dieselbe fortgesetzt von der Kalilauge gebunden und dann durch Chlor wieder regeneriert wird.

Nach dem D.R.P. 83536 (1894) von Schlickert & Co. wird bei höherer Temperatur ohne Anwendung von Diaphragmen elektrolysiert, wobei dem Elektrolyten eine hauptsächlich von kohlen-sauren Alkalien herrührende Alkalität gegeben wird; die Karbonate werden durch beständige oder nur zeitweise Zufuhr von Kohlensäure erzeugt oder von organischen Verbindungen, die durch Oxydation an der Anode als Endprodukt Kohlensäure ergeben. Zur Ausführung des Verfahrens wird eine mit 2 bis 3 % Kaliumbikarbonat versetzte, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Chlorkalium in einem Ton- oder Eisengefäß mit Platin- oder Kohlenelektroden unter zeitweisem Einleiten von Kohlensäure der Elektrolyse unterworfen, bei einer Temperatur von 40 bis 100° C und einer Stromdichte von 500 bis 1000 Amp. pro Quadratmeter. Die Ausbeute von Chlorat ist zu Beginn der Elektrolyse am größten, sie sinkt mit zunehmendem Chloratgehalt; man unterbricht daher den Prozeß, sobald der Stromverbrauch für das weiter zu bildende Chlorat eine durch die Kosten der Betriebskraft bestimmte Grenze überschreitet. Die Lösung wird dann abgezogen und es kristallisiert der größte Teil des gebildeten Kaliumchlorats aus; die Mutterlauge geht von neuem in den Betrieb zurück.

Nach dem Verfahren von Dr. Carl Kellner (D.R.P. 90060) wird bei der Elektrolyse (ohne Diaphragma) Calcium- oder Magnesiumhydroxyd zugesetzt, in Menge von 1 bis 3 %. Hierdurch wird der Elektrolyt alkalisch erhalten, bei möglichst geringer Beteiligung der hierzu verwendeten Base an der Stromleitung.

Wenn man zu einer kalt gesättigten Chlorkaliumlösung etwa 3% Calciumhydroxyd setzt, so bleibt der größte Teil davon ungelöst und wird während der Elektrolyse durch Bewegung suspendiert erhalten; in Lösung geht aber genügend Calciumhydroxyd, so daß das an der Anode entbundene Chlor damit Chlorcalcium bilden kann, worauf ein neuer Teil des suspendierten Hydroxyds sich löst; das gebildete Chlorcalcium wird an der Kathode wieder unter Calciumhydroxydbildung zersetzt.

Ungefähr gleichzeitig wie die Schuckertwerke und Kellner haben auch Oettel sowie die Chemischen Fabriken in Aussig Verfahren ausgearbeitet, wonach man von vornherein in alkalischer Lösung arbeitete (ohne Diaphragma); die Chloridlösung enthielt etwa 1% freies Alkali. Mit der hierbei erzielten Stromausbeute von 60 bis 65 % glaubte man sich besonders mit Rücksicht auf die Einfachheit der Verfahren, und die erforderliche geringe Überwachung begnügen zu können. Beim Arbeiten in alkalischer Lösung ist besonders die Beziehung zwischen Temperatur und Alkalität zu beachten; man muß für eine gegebene Elektrolyttemperatur den Alkaligehalt so regeln, daß möglichst geringe Stromverluste durch Reduktion entstehen.

Threlfall und Wilson empfehlen in dem D.R.P. 143347 (1902), dafür zu sorgen, daß die zu elektrolysierende Chlorkaliumlösung etwa 2 g freie unterchlorige Säure im Liter enthält, da die Gegenwart derselben zur schnellen Bildung von Chlorat beiträgt. Um dies herbeizuführen, wird der Elektrolyt einer ungleichen Einwirkung des Stromes an der Anode und der Kathode ausgesetzt, indem ein Teil des in die Lösung eintretenden Stromes zu einer Hilfskathode abgelenkt wird, welche sich in einer besonderen, von der ersten durch eine poröse Wand getrennten Zelle befindet.

Nach dem D.R.P. 153859 von Siemens & Halske ist es zweckmäßig, dem Elektrolyten Ionen zuzusetzen, die erst bei einer 1,67Volt übersteigenden Zersetzungsspannung entionisiert werden, z. B. Fluorionen (aus Alkali-, Erdalkali- oder Erdmetallfluorid und der entsprechenden Menge Säure). Das durch den elektrischen Strom ausgeschiedene Fluor zersetzt im Entstehungszustand das Wasser unter Entbindung von Sauerstoff, der, unter hohem Potential entstehend, die Halogensalze unmittelbar (ohne Bildung von Hypohalogeniten) zu Halogenaten oxydiert; letztere werden durch den an der Kathode sich entwickelnden Wasserstoff nicht mehr in einem für die Praxis in Betracht kommenden Maße reduziert.

Beispiel. a) Es wurde zunächst ein Liter kalt gesättigte Kaliumchloridlösung (ca. 280 g KCl) mit etwa 100 Amp. pro 1 qdm Stromdichte bei etwa 70° ohne weiteren Zusatz elektrolysiert; Ausbeute an Kaliumchlorat 62 % des Stromes. b) Der Kaliumchloridlösung wurden 1,4 Vol.-Proz. K_2CrO_4 zugefügt, unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen stieg die Chloratausbeute auf etwa 65%. c) Setzt man statt dessen aber 0,67 g Fluorwasserstoff vor der Elektrolyse zu und während der Elektrolyse 1,33 Fluorwasserstoff für 100 Amperestunden, so steigt die Ausbeute

auf 78,5 %. — Setzte man statt Fluorwasserstoff 1,4 g Fluornatrium und 1,22 g Chlorwasserstoff vor der Elektrolyse, zu und während der Elektrolyse für 100 Amperestunden 2,67 g Fluornatrium und 2,33 g Chlorwasserstoff, so ergab sich eine Stromausbeute von 80 %. Die Erfahrung hat gelehrt, daß die Konzentration der Fluorionen im Elektrolyten zwischen ziemlich weiten Grenzen schwanken kann.

Nach dem D.R.P. 159747 von H. Landolt wird den zur Elektrolyse gelangenden Chloridlösungen eine kleine Menge Chlorkalklösung zugefügt (auf 100 Liter Elektrolyt etwa 2 Liter Chlorkalklösung mit etwa 50 g aktivem Chlor im Liter); hierdurch soll einerseits auf der Kathode ein Überzug von Kalk gebildet werden, welcher Reduktionswirkungen verhindert, andererseits wird an der Anode eine direkte Bildung von freier unterchloriger Säure bewirkt, wodurch die Chloratbildung beschleunigt und die Ausbeute erhöht wird.

Die Deutschen Solvaywerke setzen nach dem D.R.P. 174128 bei der Elektrolyse Vanadinverbindungen zu (Chlorid, Nitrat oder Sulfat), z. B. 0,5 bis 1 g Vanadiumchlorid auf ein Liter des Elektrolyten. Bei den Versuchen betrug die Stromausbeute in saurer Lösung 90, 92,5, 83 und 84,2 % in alkalischer Lösung 79,4 %; da bei bestimmter Säurekonzentration Abscheidung von Vanadinpentoxyd, in alkalischer Lösung event. Abscheidung von niedrigen Vanadinoxyden erfolgen kann, wodurch Rückgang in der Stromausbeute eintritt, müssen gewisse Grenzen innegehalten werden.

Man kann, selbst wenn der Elektrolyt bereits an Chlorat gesättigt ist und die Ausscheidung beginnt, ruhig weiter elektrolysieren, wenn man nur das ausgeschiedene Chlorat von den Elektroden fernhält.

Nach dem D.R.P. 190626 (Dr. F. Ratig) setzt man dem Elektrolyten Bromwasserstoffsäure zu oder läßt solche in der Flüssigkeit entstehen; besonders günstig ist der Einfluß dieses Zusatzes bei gleichzeitiger Gegenwart von reduktionshindernden Zusätzen; man kam so (mit glatten Platinelektroden und 3-5 Amp. Stromdichte) auf 93,9 % Stromausbeute. Bei Ansäuerung mit Bromwasserstoff liegt die Konzentration des intermediär gebildeten Hypochlorits etwa zehnmal tiefer als bei Ansäuerung mit Salzsäure, da die Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure sehr viel größer ist.

Nach dem Verfahren von Couleru (D.R.P. 195639) elektrolysiert man unter Zusatz von Chromat in neutraler Lösung; die Neutralität erreicht man durch Zufügen eines Metallchloriden, das durch Alkali aus seinen Salzlösungen als Oxyd oder Hydroxyd gefällt wird, z. B. von Magnesiumchlorid oder Bleichlorid; die zunächst entstehenden Hydrate setzen sich mit Kaliumhypochlorit in eine dem Chlorkalk analoge Magnesiumverbindung bzw. in Bleisuperoxyd und Chlorkalium um. Bei Anwendung von Bleisalz wird das zu elektrolysierende Chlorkalium in fester Form elektrolysiert; man verwendet dann besondere Bottiche, in denen das Superoxyd sich rasch absetzen kann. Die erzielte Stromausbeute ist etwa 90 % für chloresäures Kali und 85 % für chloresäures Natrium.

Dr. Fritz Ratig (D.R.P. 202500) leitet vor oder während der Elektrolyse geringe Mengen Chlorgas in den Elektrolyten, und zwar periodisch oder kontinuierlich; bei Gegenwart kleiner Mengen freien Chlors bleiben die sog. Wasserzersetzungsverluste bei der Chloratelektrolyse minimal. Außerdem setzt Ratig dem Elektrolyten noch ein reduktionshinderndes Mittel zu.

Das Verfahren von R. v. Hasslinger (D.R.P. 202562) ist dadurch gekennzeichnet, daß man unter Einhaltung eines möglichst hohen Chlorpartialdruckes über der Lösung eine Anode von derartiger Porosität und eine solche Temperatur wählt, daß durch die in den Poren stattfindende Elektrolyse stets soviel Säure gebildet wird, um in dem Elektrolyten stets eine kleine Menge freier unterchloriger Säure zu erhalten.

Wendet man Elektroden von etwa 20% Porenvolumen an, so muß man, um eine entsprechende Konzentration im freier unterchloriger Säure im Elektrolyten zu erzielen, dafür sorgen, daß in den unmittelbar über der Lösung befindlichen Raum der Bäder keine Luft Zutritt hat. Denn, wenn auch nur wenig Luft über die Flüssigkeit hinwegstreichen kann, so entzieht sie doch durch die Verminderung des Chlorpartialdruckes der elektrolysierten Lösung so viel Chlor, daß das Gleichgewicht zwischen Chlor und Wasser derartig verschoben wird, daß die Konzentration der unterchlorigen Säure so tief herabgeht, daß die Lösung eine alkalische Reaktion annimmt. — Die in einer porösen Elektrode bei der Chloridelektrolyse auftretende Säuremenge ist auch von der Temperatur abhängig; es wurde gefunden, daß bei sorgfältigem Ausschluß eines Chlorverlustes durch, über die Lösung streichende Luft und Verwendung von Anoden mit etwa 20 % Porenvolumen die günstigste Säurekonzentration bei etwa 60° erzielt wird. Verwendet man beispielsweise zur Chloratherstellung einen Platinschwamm von etwa 20 % Porenvolumen in einer gegen Eindringen von Luft entsprechend geschützten Zelle und läßt die Elektrolyse bei etwa 60° vor sich gehen, so bleibt während beliebig langer Dauer der Elektrolyse die Lösung stets in einer für die Chloratbildung günstigen Konzentration schwach sauer, und man kann mit 99 % Stromausbeute Chlorat erhalten. Diese hohe Stromausbeute wird neben der günstigen Säurekonzentration auch noch durch die verschwindend kleine Überspannung, welche an solchen rauhen Elektroden auftritt und Entladung von Hydroxylionen fast gänzlich ausschließt, mitbedingt.

Nach dem D.R.P. 205019 von Dr. F. Silbermann wird der das Elektrolysiergefäß in passender Geschwindigkeit durchfließende Elektrolyt so geleitet, daß er beim Verlassen des Gefäßes eine geeignet geformte Kathode ganz oder teilweise umspült und von der Kathode selbst gebildete Hohlräume oder Röhren durchströmt, zum Zweck, aus dem Elektrolyten stets kleine Mengen freies Alkali zu entfernen, bevor sie in Wechselwirkung mit dem anodischen Chlor treten können.

Bei allen Verfahren ist es von Wichtigkeit, billige und haltbare Kathoden herzustellen; am günstigsten sind Kohlenkathoden, besonders aus Acheson-Graphit wegen dessen vorzüglicher mechanischen Bearbeitbarkeit sowie der leicht herstellbaren Verbindung mit den Stromquellen. Die Elektrolysiergefäße sind meist rechteckige Tröge aus Zement, die auf Ölisolatoren stehen; die Kathoden, zwischen je zwei eine Anode (aus 90 % Platin + 10 % Iridium), sind senkrecht eingehängt. Die Arbeitsweise ist kontinuierlich oder diskontinuierlich. Im ersteren Fall wird ohne

Unterbrechung der Elektrolyse eine gewisse Menge Flüssigkeit andauernd oder in bestimmten Zwischenräumen abgelassen, dieselbe von Chlorat befreit und nach Ersatz des verbrauchten Chlorids zur Elektrolyse zurückgeführt. Beim diskontinuierlichen Verfahren wird die Elektrolyse unterbrochen, nachdem das Elektrolyt einen bestimmten Gehalt an Chlorat erlangt hat, die Flüssigkeit abgelassen und abgekühlt, wobei das Chlorat auskristallisiert und dann die von neuem mit Chlorid angereicherte Mutterlauge zur Elektrolyse zurückgegeben. Wallach¹ hat den Prozeß der Chloratbildung dadurch kontinuierlich gestaltet, daß die Konzentration der Chloridlösung durch Ersatz des verbrauchten Chlorids konstant gehalten und das gebildete und auskristallisierte Chlorat aus der Zelle teilweise entfernt wurde. Der Ersatz des Chlorids kann durch Zusatz von festem Chlorid, vorteilhafter jedoch durch Hinzufügen konzentrierter Lösung geschehen, denn infolge der hohen Temperatur verdampft während der Elektrolyse eine nicht unerhebliche Wassermenge, die ebenfalls ersetzt werden muß. Gute Bewegung (durch Rühren) ist erforderlich, da sonst das auskristallisierende Salz Halogen in sich einschließt, auch die ausgeschiedenen Kristalle zusammenbacken und an den Elektroden haften.

Wallach erwähnt folgende Versuche. Elektrolysiert wurden 700 ccm einer 25 %igen Chlorkaliumlösung mit einem Zusatz von 1,4 g Kaliumbichromat. Stromstärke: 16 Amp., Stromdichte 0,15 Amp./qcm., Elektrodenspannung anfangs 6 Volt und bei 70° = 5,6 Volt. Angesäuert wurde nach

| | 15 Minuten mit | 0,2 ccm konzentrierter Salzsäure | | | |
|----|----------------|----------------------------------|-----|---|---|
| 22 | " | " | 0,2 | " | " |
| 30 | " | " | 0,2 | " | " |
| 45 | " | " | 1,0 | " | " |
| 52 | " | " | 2,0 | " | " |
| 60 | " | " | 2,0 | " | " |

Dauer des Versuches: 24 Stunden. Da jede Amperestunde theoretisch 0,464 g KCl in KClO₃ überführt, müßten in 24 Stunden bei 16 Amp. Stromstärke 178 g KCl in KClO₃ übergeführt werden. Diese Chlorkaliummenge wurde durch ungefähr 700 ccm einer Lösung von 250 g KCl zu einem Liter, welche während des Versuches dem Elektrolyten zutropfte, ersetzt. Die Stromausbeute betrug:

Kupfer gefällt: 426 g entsprechend KClO₃: 274 g,

gefunden KClO₃: 237 g. Ausbeute 86,5 % ($\frac{237}{374}$). Enthielt die zutropfende

Chlorkaliumlösung 8 ccm konzentrierte Salzsäure im Liter, so stieg die Stromausbeute auf über 90 % Die Chloratkrystalle sind weniger von dem Chromatgehalt der Lauge gefärbt als bei dem diskontinuierlichen Verfahren, so daß ein wenig Wasser genügt, um sie schneeweiß zu erhalten. Die Spannung bei der elektrolytischen Chloratbereitung beträgt nach Foerster mindestens 4-5 Volt; bei z. B. 85% Stromausbeute braucht dann die Herstellung von 1 kg KClO₃ 6,93 Kilowattstunden und 0,61 kg KCl,

¹ Ztschr. Elektrochemie 1906, S.667

1 kg NaClO_3 7,98 "

" 0,55 kg NaCl .

W. Geibel (Ztsch. Elektroch. 1906, S. 817) empfiehlt statt der gewöhnlich angewandten schwarz platinieren Anoden grauplatinierte, bei denen ungefähr die gleiche Stromersparnis wie an schwarzplatinieren stattfindet. — Versuche von Heraeus haben ergeben, daß sich zwischen Platinschwarz und blankem Platin jede gewünschte Übergangsstufe herstellen läßt. Am besten wird die zuvor schwarzplatinierete Elektrode in einem elektrischen Plattenofen ausgeglüht.

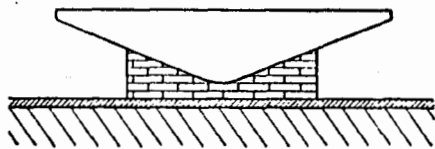


Fig. 3. Rohkristallpfanne (nach Kershaw).

Nach Kershaw arbeitet man in Chedde so, daß man die Elektrolyse der Chloridlösung (mit 240 g Chlorkalium im Liter) so lange fortsetzt, bis das Chlorat anfängt, in dem Elektrolyseapparat bei der Temperatur von 75° auszukristallisieren. Hierauf wird die Lösung in die Rohkristallisationspfannen abgelassen, worin das Rohchlorat beim Stehen (während 6 bis 10 Tagen) auskristallisiert; in der Mutterlauge verbleiben noch 10 bis 35 g KClO_3 pro Liter, die aber nicht verloren gehen, da die Lauge nach Zusatz frischen Chlorkaliums wieder in die Elektrolyseapparate zurückgebracht wird. Da, wo man nicht so lange elektrolysiert, muß man die Lauge durch Eindampfen konzentrieren, um die Rohkristalle zu erhalten. Man benutzt auch manchmal Kühlanlagen, um eine weitergehende Abscheidung der Kristalle herbeizuführen; wenn die Lauge auf -15° abgekühlt wird, soll es möglich sein, den Chloratgehalt auf weniger als 8 g im Liter zu erniedrigen. Nach Angaben von Kershaw sind die Rohkristallpfannen (Fig. 3) breit, flach, mit nach der Mitte abfallendem Boden, aus Kesselblechen hergestellt; sie ruhen auf Tragmauern, wenig über dem Fußboden aus Zement oder doppelter Backsteinlage, der — zum Zwecke des Wasserablaufs — gegen einen in der Mitte in Längsrichtung verlaufenden Kanal abfällt; abtropfende Lauge wird durch diesen Kanal fortgeleitet. Jede Pfanne ist an ihrem tiefsten Punkte mit Ablaufrohr und Stopfen versehen. Das ganze Gebäude muß groß und gut ventiliert sein.

Raffination des Rohchlorats (nach Kershaw). Die in den Rohkristallpfannen abgeschiedenen Chloratkristalle müssen durch Umkristallisieren gereinigt, raffiniert werden. Die von der Mutterlauge möglichst befreiten Rohkristalle werden zunächst mit kaltem Wasser in einer Zentrifuge gewaschen und dann in dem sog. „Dissolver“ aufgelöst; man verwendet hierzu das erstmal heißes Wasser, bzw. Dampf, später aber die Raffinationsmutterlauge mit einem spez. Gew. von 1,04 bis 1,08. Im Dissolver löst man so viel Rohchlorat auf, daß die heiße Lösung etwa 220 g Chlorat im Liter enthält und ein spez. Gew. von 1,10 bis 1,11 hat; diese Lösung fließt in die Raffinierkristallisationsgefäße, worin sich reines Chlorat abscheidet, während die verbleibende Mutterlauge mit einem spez. Gew. von im Mittel 1,06 (mit 60—70 g Chlorat im Liter) wieder zum Auflösen in den Dissolver zurückgeht. Die Dissolver sind große zylindrische Gefäße aus innen verbleitem Kesselblech, die erhöht aufgestellt werden. Die Kristallisationsgefäße sind rechteckig (Größe z. B. 150:120:90 cm), bestanden früher aus Holz mit Bleiverkleidung, jetzt dürfte man Eisen vorziehen; sie stehen etwas über dem Boden (auf

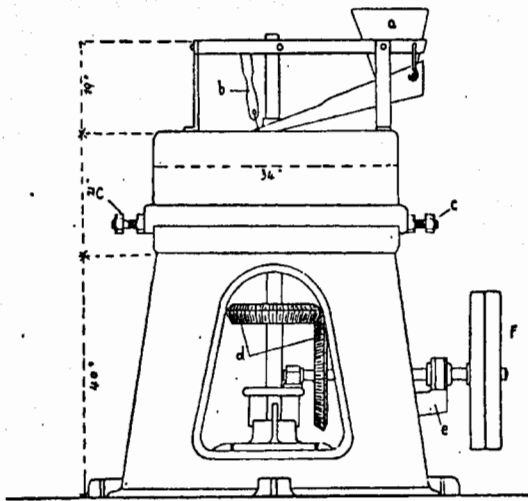


Fig. 4. Chloratmühle (nach Kershaw).
 a Fülltrichter, b Holzfeder, c Stellschrauben, d Kammräder,
 e Seitenarm und Lager, f Antriebscheibe.

Backsteinmauern) in großen, gut ventilierten Gebäuden. Kershaw gibt an, daß in Chloratwerken mit einer wöchentlichen Produktion von 6 Tonnen sich 10 Rohkristallpfannen und 30 Bottiche für Raffinationskristalle befanden. — Letztere sind dünn und blättrig, sie kommen nach dem Ablassen der Mutterlauge auf den Abwaschtisch, wo selbst so lange mit Wasser gewaschen wird, bis der Chloridgehalt nicht mehr als 0,05% beträgt. Die Abwaschtische sind mit Blei bedeckt (rings 5 cm hoher Rand) und ziemlich groß (für 1 Tonne Chlorat täglich 6 x 1,5 m) und nach einer Ecke hin leicht geneigt; die Waschwässer kommen in den Dissolver. — Bei genügender Reinheit werden die Kristalle (möglichst mit Papier bedeckt) zwölf Stunden auf dem Abwaschtisch

vorgetrocknet, alsdann in einem besonderen Raum vollständig mit Dampf getrocknet; man benutzt hierzu Trockentische (hohle, mit Dampf geheizte eiserne Platten mit Bleiüberzug, mit 11 qm Fläche für 1 Tonne Chlorat täglich). — Das Chlorat kommt gewöhnlich in Kristallform in den Handel; für Sprengstoffe ist Pulverform nötig, Kershaw gibt nachstehende Abbildung einer zum Mahlen von Chlorat benützten Mühle. (Fig. 4.) Die Mühlsteine haben einen Durchmesser von 66 cm, nur der obere Stein wird bewegt; durch die Mitte des letzteren werden die Chloratkristalle automatisch eingefüllt, das gemahlene Chlorat wird an der Peripherie des unteren Steines herausgeworfen und gelangt dann in ein mechanisch geschütteltes Sieb. Die Maschine zum Treiben der Mühle steht außerhalb des Gebäudes; überhaupt ist das Mahlen ziemlich gefährlich, man muß besonders darauf achten, daß keine organischen Stoffe oder Eisenteile beigemischt sind, sowie daß die Lager sich nicht erhitzen. Die Mühlsteine müssen oft gereinigt und abgeschliffen werden; es ist zweckmäßig, die Kristalle noch etwas warm direkt vom Trockentisch zu vermahlen. Die Arbeiter in den Raffinations- und Mahlanlagen müssen wegen der Gefährlichkeit des Chloratstaubes Kleider besonderer Art tragen, Zündhölzer, Rauchen usw. sind streng verboten. Es müssen große Wasserbottiche aufgestaut sein, damit die Arbeiter ev. hineinspringen können falls ihre Kleider Feuer fangen. — Feuerung ist in den Räumen verboten, Heizung erfolgt mit Dampf, Beleuchtung von außen durch Reflektoren oder elektrisch. Das gemahlene Chlorat wird nochmals durch ein Zylindersieb aus Müllergaze getrieben, gut abgekühlt und dann in Fässer verpackt. — Zum Vorpacken des Chlorats hat man früher mit Papier ausgekleidete Holzfässer (für je 50 kg) verwendet, auch Gefäße aus Eisenblech versucht, die aber zu dünn sind. Zum Lagern muß ein von den andern Gebäuden entfernt stehendes Lagerhaus benutzt werden.

D. Herstellung von Natriumchlorat

Die Herstellung des Natriumchlorats auf chemischem Wege durch Umsetzung von Calciumchlorat mit Chlornatrium ist nicht möglich, weil bei den geringen Löslichkeitsunterschieden des hierbei entstehenden Chlorcalciums vom chlorsauren Natrium eine Trennung durch Kristallisation nicht ausführbar ist. Man hat daher andere, rein chemische Verfahren ausgearbeitet, die indessen gegenüber der elektrolytischen Herstellungsweise zurzeit kaum mehr in Betracht kommen und daher hier nur ganz kurz erwähnt werden sollen.

Péchiney in Salindres (D.R.P. 15493) stellt zunächst aus Kalkmilch und Chlor eine Lauge von Calciumchlorat her und konzentriert diese stark durch Eindampfen auf 48° Bé; beim Abkühlen auf +10° bis 12° C. kristallisieren $\frac{4}{5}$ des Chlorcalciums aus, die Mutterlauge enthält nur noch 1,2 Mol. CaCl_2 auf 1 Mol. $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$; sie wird so lange mit Natriumsulfat ersetzt, als noch ein Niederschlag von Gips entsteht; der in Lösung bleibende Gips wird mit Soda ausgefüllt, die vom Calciumkarbonat getrennte Lauge enthält dann nur noch Natriumchlorid und Natriumchlorat. Man dampft zunächst ein, wobei sich Chlornatrium ausscheidet, das entfernt wird; hat die Lösung 48° Bé, so läßt man die in der Hitze mit beiden Salzen gesättigte Lösung in Kristallisiergefäße laufen, beim Abkühlen auf 12° kristallisiert dann $\frac{3}{4}$ des Chlorates aus; die Mutterlauge mit dem übrigen $\frac{1}{4}$ wird mit der Lauge einer späteren Operation eingedampft.

Muspratt und Eschelmann haben das D.R.P. 27729 genommen, wonach die aus der Behandlung von Magnesiamilch mit Chlor resultierende Lösung von Magnesiumchlorat und Magnesiumchlorid (ev. nach Ausscheidung eines Teiles des letzteren durch Eindampfen) mit Natriumhydroxyd oder Natriumkarbonat oder einem Gemisch beider zersetzt wird, unter Bildung einer Lösung von Natriumchlorat und Natriumchlorid, aus welcher durch Eindampfen zunächst Natriumchlorid und sodann durch Erkaltenlassen Natriumchlorat ausgeschieden wird. Nach Hargreaves (D.R.P. 92474) läßt man Chlor auf feste Soda einwirken und laugt mit Wasser aus, wobei Natriumchlorat in Lösung geht, während Natriumchlorid ungelöst zurückbleibt.

Früher hat man das Natriumchlorat auch aus chlorsaurem Kali hergestellt, indem man solches mit Kieselfluornatrium behandelte, oder indem man durch Kieselfluorwasserstoffsäure freie Chlorsäure abschied und dieselbe mit Soda sättigte.

Gegenwärtig wird Natriumchlorat wohl ausschließlich auf elektrochemischem Wege aus Chlornatrium hergestellt; das Verfahren entspricht dem bei der Erzeugung von Kaliumchlorat angegebenen, ein Unterschied ergibt sich jedoch bei Aufarbeitung der elektrolysierten Laugen. Während Kaliumchlorat schwerer löslich ist als Chlorkalium und durch Auskristallisieren gewonnen werden kann, ist umgekehrt Natriumchlorat viel leichter löslich als das Chlorid, so daß hier zuerst das unzersetzte Natriumchlorid entfernt werden muß; man dampft die elektrolysierte Lauge ein und schöpft das sich in der Wärme ausscheidende Chlornatrium ab; die davon befreite Lauge läßt man erkalten, wobei Natriumchlorat auskristallisiert; nach Isolierung des letzteren geht die Mutterlauge, mit dem erst abgeschiedenen Chlornatrium angereichert, zur Elektrolyse zurück.

Dieses ältere Verfahren ist mit hohen Kosten für das Eindampfen der etwa 300 g NaClO_3 im Liter enthaltenden Laugen verknüpft, denn im Gebirge, wo sich die elektrochemischen Fabriken meist befinden, sind die Kohlen besonders teuer. Die neueren Verfahren bezwecken daher, das kostspielige Eindampfen und umständliche Abschöpfen des Kochsalzes zu vermeiden. Es geschieht dies in der Weise, daß man die elektrolysierte Flüssigkeit nicht entfernt, sondern immer wieder mit Kochsalz versetzt und so lange elektrolysiert, bis die Flüssigkeit etwa 750 g NaClO_3 im Liter enthält; man muß darauf achten, daß immer genügend Kochsalz zugegen ist, welches zu dem auf etwa 70° gehaltenen, schwach angesäuerten Elektrolyten gegeben wird. Beim Erkalten der Lösung kristallisiert dann ein erheblicher Teil Natriumchlorat aus, die Mutterlauge kehrt in den Prozeß zurück. Derartige Verfahren sind z.B. in den D.R.P. 136678 und 159747 angegeben.

In dem D.R.P. 136678 macht, P. Lederlin folgende Angaben: Der konstante Gehalt an Chromsäure, die ganz oder teilweise als Bichromat vorhanden ist, wirkt derartig auf die Ausbeute ein, daß es möglich ist, die Elektrolyse genügend weit zu leiten, um beinahe das ganze Chlornatrium zu zersetzen und um so die Flüssigkeit mit Natriumchlorat bei der Temperatur der Elektrolyse zu sättigen und gleichzeitig eine sehr erhöhte Ausbeute zu erzielen, ohne eine berechenbare Menge von Perchlorat zu bilden, was bisher nicht möglich war. Man kann also andauernd eine an Natriumchlorat gesättigte Flüssigkeit bei jeder beliebigen Temperatur von den Elektrolysatoren abziehen und ihr Chlorat in geeigneten Abkühlapparaten kristallisieren lassen, vorausgesetzt, daß andauernd dem Elektrolyator die entsprechende Menge Chlorid zugeführt wird. Hierdurch ist man in der Lage, Natriumchlorat genau so wie Kaliumchlorat darzustellen, ohne daß man genötigt ist, eine kostspielige und komplizierte Konzentration der Flüssigkeit vornehmen zu müssen, wie das gewöhnlich der Fall ist. — So kann man gemäß vorliegender Erfindung andauernd Flüssigkeiten aus den Elektrolysatoren entnehmen, welche im Liter nur 120 bis 130 g NaCl gegenüber 700 bis 800 g NaClO_3 bei 70° enthalten, indem man zugleich eine konstante elektrochemische Ausbeute mindestens von 0,55 g NaClO_3 pro Amperestunde erhält. Ohne Anwendung von Salzsäure erniedrigt sich die Ausbeute unter diesen Bedingungen, bis unter 0,3 g. —

Für die Ausführung der Elektrolyse gibt Lederlin folgendes Beispiel:

Die Arbeitsbedingungen sind dieselben wie bei Kaliumchlorat, mit Ausnahmen folgender Abänderungen.

Am Anfang der ersten Operation ist die der Elektrolyse unterworfenen Flüssigkeit eine Lösung vom gewöhnlichem Kochsalz, die 270 kg NaCl und 12 kg Bichromat enthält und deren Dichte $22,5^\circ$ Bé in der Kälte beträgt. — Die Operation wird bis auf 49° Bé fortgeführt und sie dauert viel länger als bei der Darstellung von KClO_3 ; trotz dieses hohen Gehaltes an NaClO_3 kann man bis zur Temperatur von 75° vor dem Kristallisieren vorgehen wegen der großen Löslichkeit des NaClO_3 . Man säuert mit verdünnter Salzsäure während der Arbeit alle 24 Stunden an, um die Chromsäure periodisch vollkommen in Natriumbichromat $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ überzuführen, und man gleicht die durch die Elektrolyse hervorgerufene Verdampfung aus, indem man die Elektrolysatoren zuerst mit Wasser versetzt und dann mit einer verdünnten Kochsalzlösung, die derart bemessen ist, daß der Gehalt an NaCl zwischen 100 und 120 kg pro Kubikmeter erhalten bleibt. — Am Ende der ersten Operation enthält die warme Flüssigkeit ungefähr 120 kg NaCl ,

13 kg $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 750 kg NaClO_3 und nichtsdestoweniger kein NaClO_4 trotz des hohen Gehaltes von NaClO_3 . Beim Erkalten scheiden sich 300 kg Natriumchlorat kristallinisch ab, die restierenden 450 kg Chlorat bleiben in der Lauge, die außerdem noch 120 bis 130 kg Chlornatrium und 13 kg Natriumbichromat enthält. Diese Flüssigkeit (spez. Gew. etwa 36°Be) kommt bei allen folgenden Operationen zur Elektrolyse bis zum Aufhören am 60. Tage; es sind dann 13 Operationen ausgeführt worden.— Was die Ausbeute betrifft, so wurden während der 13 Operationen (60Tage) verbraucht: 135000000 Amperestunden. Hiermit wurden produziert an Chlorat (während der ganzen Periode auskristallisiert zuzüglich des am 60. Tage in Lösung gebliebenen): 78300kg; die Ausbeute pro Amperestunde betrug also $78,3/135 = 0,58 \text{ g}$, während von der Theorie 0,663 verlangt werden; man erzielt also 87 % der theoretischen Stromausbeute.

Beim Aufhören der Elektrolyse am 60. Tage war keine Spur Angriff oder Zerstörung der Kathoden zu bemerken; dieselben waren lediglich etwas überzogen. — Der chlorometrische Titer ist am Anfang jeder Operation gleich Null; am Ende jeder Operation erreicht er 1,7 bis 2 g aktives Chlor im Liter. Wenn die warme Flüssigkeit dagegen in diesem Moment mit verdünnter Salzsäure angesäuert wird, sinkt der chlorometrische Titer (90 bis 100 Minuten nach dem Unterbrechen) auf Null. Eine Entwicklung von gasförmigem Chlor konnte während der 60 Ansäuerungen, die während der Periode von 60 Tagen ausgeführt wurden, nicht bemerkt werden. —

Nach dem D.R.P. 159747 setzt Landolt der Chlornatriumlösung etwa 2 % Chlorkalklösung zu (auf 1 Hektoliter gesättigte Kochsalzlösung 2 Liter klare Chlorkalklösung von etwa 50 g aktivem Chlor im Liter). Man elektrolysiert mit Platinanode und Metall(Eisen)kathode mit einer Stromdichte von etwa 1000 Amp. auf 1 qdm Kathodenoberfläche; die Temperatur des Elektrolyten steigt bald auf 80 bis 100° .

Die Stromausbeute setzt mit nahezu dem theoretischen Betrag ein und sinkt bis Ende der Operation nie unter 80 % der Theorie (sie beträgt meistens über 85%), wenn man nur Sorge trägt, den Gehalt an aktivem Chlor im Elektrolyten durch kleine, nach Bedarf erfolgende Zusätze von Chlorkalklösung innerhalb der angegebenen Grenzen zu halten. Es erweist sich bei den verwendeten Apparaten beispielweise nötig, alle 24 bis 48 Stunden einen kleinen Zusatz von 300 bis 500 ccm entsprechend 15 bis 25 g aktivem Chlor für 1 hl Elektrolyt zu geben. Nach mehrtägigem Stromdurchgang ist der Gehalt an Natriumchlorat auf 600 bis 700 g im Liter gestiegen. Die Lösung wird aus den Elektrolyseapparaten abgezogen und erkalten gelassen. Es scheidet sich ein beträchtlicher Teil des Chlorates in schönen Kristallen aus, welche nach Abwaschen der Mutterlauge und Trocknen ein verkaufsfähiges Produkt darstellen. Die Mutterlauge kehrt entweder in den Prozeß zurück oder wird durch tiefere Abkühlung oder durch Verdampfung weiter verarbeitet.

Couleru macht über die elektrochemische Herstellung von Natriumchlorat folgende Angaben:

Die Stromausbeute beträgt etwa 85%, die Energieausbeute etwa 60%. Man verwendet Apparate von 1000 bis 1500 Amp. im Maximum; größere Apparate sind nicht mehr praktisch, bei größeren Stromstärken nimmt man mehrere Apparate nebeneinander. man erhält konzentrierte Lösungen von Natriumchlorat, die ev. direkt zur Fabrikation von Natriumperchlorat benutzt werden können; besser ist es jedoch, hierfür das sich abscheidende Rohchlorat zu verwenden. Der sich bei der Chloratfabrikation entwickelnde Wasserstoff kann, falls nicht zu sehr

sauerstoffhaltig, nach dem Waschen mit Wasser zu Heiz- oder Beleuchtungszwecken gebraucht werden; 1000 Amperestunden entwickeln 418 Liter Wasserstoff. Für eine P.S. entweicht $418/5 = 84$ Liter, für einen P.S.-Tag entweichen $84 \times 24 = 2000$ Liter Gas. Eine Chloratfabrik von 5000 kg täglicher Produktion braucht etwa 2000 P.S., wenn 2,5 kg als Ausbeute für einen P.S.-Tag angenommen wird. Die Fabrik wird also $2000 \times 2 = 4000$ cbm oder 450 kg Wasserstoff liefern, was rund 1500 kg Kohlen entspricht. Die praktische Verwendung des Wasserstoffs kann aber nur unter Druck geschehen, was Saugvorrichtungen nötig macht, wobei gefährliche Mischungen mit Luft entstehen.

Dritter Abschnitt.

Chemische Untersuchung und Eigenschaften der Chlorate.

A. Chemische Untersuchung.

I. Qualitative Untersuchung.

Man untersucht auf mechanische Verunreinigungen, insbesondere Sand; jedenfalls dürfen keine groben Körper beigemischt sein. Auch organische Substanzen dürfen nicht vorkommen; letztere lassen sich durch Veraschen des wasserunlöslichen Teiles nachweisen. Das nicht elektrolytisch hergestellte Chlorat enthält gewöhnlich geringe Beimengungen (0,03%) Calciumchlorid, das durch Silbernitrat nachgewiesen wird. Nitrate (Salpeter) können als Verfälschung vorhanden sein; man prüft darauf (nach Krauch), indem man 1 g Salz mit 5 ccm Natronlauge erwärmt; entsteht hierbei infolge eines Gehaltes von Ammoniumverbindungen Ammoniak, so kocht man bis zur völligen Vertreibung des letzteren; dann bringt man in die erkaltete Flüssigkeit je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver und erwärmt von neuem; jetzt auftretendes Ammoniak (Nachweis durch Geruch oder Kurkumapapier) rührt von Nitrat her. — Zur Prüfung auf Erdalkalien löst man ca. 1 g in 20 ccm Wasser und versetzt mit Ammonoxalatlösung; zur Prüfung auf Sulfate wird eine analoge Lösung mit Bariumchloridlösung versetzt, sie soll nach zwölfstündigem Stehen keine Abscheidung von Bariumsulfat zeigen. Bezüglich Schwermetallen wird verlangt, daß eine Lösung von 3 g Kaliumchlorat in 30 ccm warmen Wassers klar sein und durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden soll.

Zur Prüfung auf Beimengungen von Chlorit und Hypochlorit löst man (nach Carlson und Gelhaar) 5g Chlorat in 100 ccm kaltem Wasser (bei einer Erwärmung würden leicht Verluste an Chlor, unterchloriger Säure, Chlorperoxyd entstehen) und setzt einen Tropfen Jodkaliumstärke zu. Tritt eine Blaufärbung nicht sogleich ein, so ist

Hypochlorit im Chlorat nicht zugegen. Ist Hypochlorit vorhanden, so kann Chlorit qualitativ nicht nachgewiesen werden. Bei Abwesenheit von Hypochlorit setzt man 2 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. Schwefelsäure zu; tritt Blaufärbung auch jetzt nicht augenblicklich ein, so ist weder Hypochlorit noch Chlorit vorhanden. Die Reaktion ist sehr empfindlich.¹

Gartenmeister² hat mehrmals Selbstentzündungen trockener Mischungen von Kaliumchlorat, Zucker und Schwefel beobachtet; daran soll die Gegenwart einer aktiven Chlorsauerstoffsäure (bzw. ihres Kaliumsalzes) schuld sein, welche in ihrer Eigenschaft zwischen der Chlorsäure und der chlorigen Säure steht, im übrigen ihrer chemischen Natur nach noch nicht näher bekannt ist. Zur Prüfung darauf löst man (nach Gartenmeister) in etwa 25 ccm kalt gesättigter Chloratlösung einen kleinen Kristall Jodkalium auf, fügt einige Tropfen Stärkelösung und etwa zehn Tropfen Schwefelsäure von 25 Vol.-Proz. hinzu, und schüttelt um; innerhalb zwei Minuten darf sich keine deutliche Blaufärbung zeigen. Gartenmeister hat übrigens in dem D.R.P. 207700 ein Verfahren angegeben, um die Beimengung des Kaliumsalzes der noch nicht näher bekannten Säure zu entfernen; es gelingt dies durch lange andauerndes Kochen der Lösung mit Salzsäure in solcher Menge, aber in solcher Verdünnung, daß nur der verunreinigende Stoff, nicht aber Chlorat in wesentlicher Menge zerstört wird; die Kochdauer wird durch Zusatz von kleinen Mengen Alkohol oder anderen gleich wirkenden Reduktionsmitteln abgekürzt.³

¹ Carlson und Gelhaar (Chem. Ztg. 1908, S. 634) haben verschiedene Handelschlorate untersucht, ohne in einem einzigen Spuren von Hypochloriten oder Chloriten entdecken zu können. In dem (elektrolytisch hergestellten) Rohchlorat der Mansboer Fabrik konnte zwar Hypochlorit, aber kein Chlorit nachgewiesen werden. Daß letzteres nicht mehr im Rohsalz vorkommt, rührt daher, daß Kaliumchlorit viel leichter löslich ist als Chlorat; in den elektrolytischen Laugen ist Chlorit, das als Zwischenprodukt bei der elektrolytischen Chloratdarstellung eine nicht unbedeutende Rolle spielt, vorhanden — wenn auch in kleinen Mengen im Verhältnis zum Chlorat. — Im Rohchlorat ist also kein Chlorit mehr, nur noch Hypochlorit nachweisbar; beim Umkristallisieren verschwindet letzteres und im Handelschlorat ist nicht nur kein Chlorit, sondern auch gewöhnlich kein Hypochlorit vorhanden. Sollte letzteres doch zugegen sein, so dürfte schon der auch bei sehr kleinen Mengen deutlich wahrnehmbare Geruch es verraten; ferner ist es leicht und sicher durch Jodstärke ohne Ansäuern nachweisbar.

² Chem.-Ztg. 1907 (174) und 1908 (677).

³ 100 Tle. käufliches Elektrolyt-Kaliumchlorat werden in der hinreichenden Menge Wasser gelöst, welchem 2 Tle. Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 und 3 Tle. Spiritus zugesetzt sind; die Mischung wird etwa eine Stunde lang auf 95 bis 100° erhitzt. Aus der so gereinigten Chloratlauge, welche auch bei größerem Schwefelsäurezusatz kein Jod aus Jodkalium freimacht, wird das reine Chlorat in bekannter Weise gewonnen. Bei Rohchloraten, welche eine größere Menge des verunreinigenden Stoffes enthalten, wird die Menge der zum Zerstören erforderlichen Salzsäure vorher durch Versuch bestimmt.

Ponndorf (Chem.-Ztg. 1908, S. 1152) hat gezeigt, daß ein Chlorat, welches die Gartenmeistersche Prüfung nicht aushält, deshalb nicht gefährlicher ist als ein solches, das sie besteht.

Er untersuchte fünf Chlorate; Nr. 1 war ein von Gartenmeister selbst gereinigtes, also von aktiven Chlorsauerstoffsäuren freies Chlorat; bei der Prüfung (1 g Chlorat in 25 ccm kaltem Wasser gelöst, ein Kriställchen Jodkalium zugefügt, einige Tropfen Stärkelösung und dann 0,5 ccm einer Schwefelsäure (1:4) hinzugegeben und umgeschüttelt) trat deutliche Blaufärbung nach 2 ½ Minuten ein. Nr. 2 war schwedisches, elektrochemisches Chlorat, bei Prüfung sofortige Blaufärbung. Nr. 3 war deutsches, elektrochemisches Chlorat, bei Prüfung sofortige, sehr starke Blaufärbung. Nr. 4 war schwedisches elektrochemisches Chlorat, bei Prüfung sofort Blaufärbung. Nr. 5 war deutsches, nicht elektrochemisches Chlorat, bei Prüfung sofortige starke Blaufärbung. (Sämtliche Chlorate waren frei von Hypochlorit und Chlorit (bes. Prüfung nach Carlson-Gelhaar). Mit den fünf Sorten wurden Versuchsmischungen hergestellt (70% Chlorat, 10% Ammonsalpeter und 20% Harz), die beim langsamen Erhitzen zu Selbstentzündungen neigen; es wurden von jeder Mischung mindestens zweimal je ein Gramm im Reagenrohr von 15 mm lichter Weite im Ölbad langsam erhitzt. Mischung mit Nr. 1 zersetzte sich völlig unter Feuererscheinung und lebhafter Verpuffung bei 127°, 132°, 131° und 130° C; Mischung mit Nr. 2 desgleichen bei 134° und 134,5°; Mischung mit Nr. 3 verpufft nicht beim Erwärmen bis 172°; es tritt Braunfärbung ein durch langsame Zersetzung ein/einer Teilchen, die Hauptmenge ist unzersetzt. Mischung mit Nr. 4 zersetzt sich völlig unter Feuererscheinung und lebhafter Verpuffung bei 126°, 145°, 133° und 130° C; Mischung mit Nr. 5 verpufft nicht beim Erwärmen bis 170°; es tritt Braunfärbung ein durch langsame Zersetzung einzelner Teilchen.

Nach Klopstock (Chem.-Ztg. 1909, S.21) ist die von Gartenmeister als Kaliumsalz einer hypothetischen Chlorsauerstoffsäure bezeichnete Beimengung bromsaures Kali; bei Elektrolyse von Chlornatrium kommt diese Beimengung nicht vor, denn Brom ist nur im Chlorkalium, nicht aber im Chlornatrium vorhanden.

II. Quantitative Bestimmung der Chlorsäure (des Chloratchlors).

1. Durch Reduktion des Chlorats zu Chlorid (1 g AgCl entspricht 0,8551 g KClO_3).

a) Reduktion mit Ferrosulfat (nach Treadwell). Man löst ca. 0,3 g des Chlorats in 100 ccm Wasser, versetzt mit 50 ccm einer Ferrosulfatlösung, welche im Liter 100 g kristallisiertes Ferrosulfat gelöst enthält, erhitzt unter beständigem Umrühren bis zum beginnenden Sieden und erhält bei dieser Temperatur 15 Minuten lang; nach dem Erkalten fügt man Salpetersäure hinzu, bis das ausgeschiedene basische Ferrosulfat in Lösung geht, fällt in der Kälte mit Silbernitrat, filtriert und wägt das Silberchlorid.

b) Reduktion mit Zinkstaub in schwach essigsaurer Lösung (nach Treadwell). (Methode dauert viel länger als a.) Man versetzt die nicht zu verdünnte Chloratlösung mit Essigsäure bis zu deutlich saurer Reaktion, dann mit Zinkstaub im Überschuß, erhitzt zum Sieden und erhält eine Stunde lang bei dieser Temperatur. Nach dem Erkalten fügt man Salpetersäure hinzu, bis sich alles Zink löst, filtriert wenn nötig, fällt mit Silbernitrat und wägt das Chlorsilber.

c) Reduktion mit Eisen (nach Hendrixson). Das zu untersuchende Chlorat wird in einem Kolben mit 50 ccm 10 %iger Schwefelsäure und überschüssigem Eisenpulver versetzt; die Reaktion geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, kann aber auch durch Erwärmen beschleunigt werden, doch muß letzteres vorsichtig geschehen, damit keine Salzsäure entweicht. Nachdem die Lösung farblos geworden, ist die Reaktion beendet und man titriert in einem aliquoten Teil der Lösung das Chlor nach Volhard; der Zusatz der Salpetersäure erfolgt zweckmäßig nach dem Zusatz überschüssiger Silberlösung.

d) Reduktion mit Hydroxylaminsulfat (nach Jannasch und Jahn) Man löst ca. 0,25 g Chlorat in 50 ccm Wasser, versetzt die Lösung mit 5 g schwefelsaurem Hydroxylamin in festem Zustand, säuert mit einem guten Überschuß von Salpetersäure an und erwärmt, wonach das gebildete Chlorid mit Silbernitratlösung ausgefällt und gewichtsanalytisch bestimmt wird.

e) Reduktion mit salpetriger Säure in der Kälte (nach Scholtz). Zu einer 0,2 bis 0,3%igen wäßrigen Lösung des Chlorates werden 10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) und 10 ccm 10%ige Natriumnitritlösung zugefügt, nach 15 Minuten langem Stehen bei Zimmertemperatur 30 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Silbernitratlösung und 5 ccm gesättigte Eisenalaunlösung. Man ermittelt dann den Überschuß der Silberlösung mit $\frac{1}{10}$ -norm. Rhodanammonlösung; 1 ccm Silberlösung entspricht 0,012245 g KClO_3 .

f) Reduktion mit Titanchlorür (nach Knecht). Man bringt 5 ccm konz. Salzsäure in ein konisches Gefäß, durch welches andauernd ein Kohlensäurestrom geht; hierzu fügt man 50 ccm einer eingestellten Titanchlorürlösung (Berl. Ber. 1907, 3819), sowie 10 ccm der Chloratlösung (1 g in 500 ccm); nach wenigstens drei Minuten setzt man Rhodankalium hinzu und titriert mit Eisenalaunlösung aus.

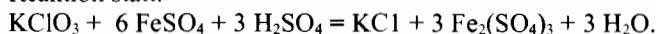
g) Eindampfen mit Salzsäure (nach Treadwell und Blangey). Man versetzt das Chlorat in einem gewogenen Porzellantiegel mit Salzsäure (1 : 3), bedeckt mit einem Uhrglas¹ und erhitzt im Wasserbade bis zum Aufhören der Chlorentwicklung; nun spült man das Uhrglas ab, verdampft im Wasserbad zur Trockene, erhitzt gelinde über freier Flamme bis zum Aufhören der Dekrepitation und wägt nach dem Erkalten.

¹ Siehe S. 48¹)

h) Abrauchen mit Salmiak (nach Treadwell und Blangey). Man versetzt das Alkalichlorat in einem Porzellantiegel mit der dreifachen Menge reinen Salmiaks, bedeckt mit einem Uhrglas¹ und erhitzt sorgfältig über freier Flamme, indem man diese fortwährend hin und her bewegt, bis aller Salmiak vertrieben ist; dann wägt man.

2. Durch Oxydation von Ferrosalz zu Ferrisalz und Bestimmung des unverändert gebliebenen Ferrosalzes.

Man löst ca. 5 g Kaliumchlorat zu einem Liter Wasser, mischt und bringt 10 ccm in einen Ventilkolben, woraus die Luft durch Einleiten von Kohlensäure verdrängt wurde, fügt 50 ccm frisch titrierter saurer Ferrosulfatlösung² hinzu und kocht 10 Minuten; dabei findet folgende Reaktion statt:



Nach dem Erkalten verdünnt man mit ausgekochtem kaltem Wasser und fügt 10 ccm Mangansulfat³ hinzu, worauf man das intakt gebliebene Ferrosulfat mit norm. KMnO_4 Lösung (1000 ccm = $\text{KClO}_3 / 6 = 20,433 \text{ g KClO}_3$) zurücktitriert. Man hat dann (nach Treadwell)

50 ccm Ferrosulfat erfordern T ccm $1/10$ - KMnO_4 -Lösung,

50 ccm Ferrosulfat + 10 ccm Chloratlösung erfordern t ccm $1/10$ -norm. KMnO_4 -Lösung,

10 ccm Chloratlösung = $a/100$ g Substanz erfordern $(T-t)$ ccm $1/10$ -norm. KMnO_4 -Lösung.

Demnach enthalten a g Substanz: $(T-t) \cdot 0,20433 \text{ g KClO}_3$ und der

Prozentgehalt an Kaliumchlorat beträgt $20,433 \frac{(T-t)}{a} \%$.

Lunge⁴ beschreibt diese Methode zur Untersuchung der Chloratlaugen im Betrieb folgendermaßen:

Man bereitet eine Lösung von ungefähr 100 g reinem Eisenvitriol und 100 g konzentrierter Schwefelsäure und ermittelt deren Titer täglich durch $1/2$ -norm. Permanganatlösung (15,82 g reines krist. KMnO_4 im Liter, pro ccm 0,004 g freier Sauerstoff); für je 25 ccm Eisenvitriollösung sind je 20,5 ccm Permanganatlösung nötig. Man pipettiert nun ein bestimmtes Volumen Chloratlösung in einen Kochkolben, kocht zur Austreibung des freien Chlors, kühlt ab, setzt eine genügende Menge der Eisenlösung und einen Überschuß von Schwefelsäure zu,

¹Alkalichlorate lassen sich durch Glühen, sei es im offenen Tiegel oder im Kohlensäurestrom, nicht ohne Verlust in Chlorid verwandeln. Es entweicht hierbei stets Chlor und etwas Alkali, so daß man im Rückstand (auch nach dem Eindampfen mit Salzsäure) zu wenig Alkalichlorid findet; Treadwell und Blangey konstatierten ein Minus von 0,3 bis 1,1%.

²Man bereitet die Ferrosulfatlösung, indem man, roh abgewogen, 30g kristallisiertes Ferrosulfat ($\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$) in 900 ccm Wasser löst und das Volumen durch Zusatz von konzentrierter reiner Schwefelsäure auf 1000 ccm ergänzt.

³Für die Mangansulfatlösung löst man 67 g kristallisiertes Mangansulfat ($\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$) in 500 bis 600 ccm Wasser, fügt 138 ccm Phosphorsäure vom spez. Gew. 1,7 und 130 ccm konzentrierte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,82 hinzu und verdünnt mit Wasser zu einem Liter.

⁴Handbuch der Sodaindustrie, Bd. III, S. 585

verschließt den Kolben mit einem Kautschukpfropfen und einem Bunsen'schen Kautschukventil oder mit einem durch den Kork gehenden zweimal rechtwinklig gebogenen Rohre, dessen äußerer längerer Schenkel in ein Bechergläschen mit destilliertem Wasser taucht und erwärmt nun, schließlich bis zum Kochen, das nur zwei bis drei Minuten anzuhalten braucht; es ist dann alles Chlorat in Chlorid bzw. Sulfat verwandelt und hat dabei eine entsprechende Menge Ferrosulfat zu Ferrisulfat oxydiert. Nach dem Erkalten, wobei das Schließen des Kautschukventiles oder das Zurücksteigen des Wassers in dem Bechergläschen eine Oxydation des noch vorhandenen Ferrosulfates durch den Luftsauerstoff verhütet, titriert man mit Permanganat zurück und erfährt so die Menge des verbrauchten Ferrosulfates und damit die des Chlorats.

3. Jodometrische Analyse.

a) Man behandelt das Chlorat mit überschüssigem Jodkalium und Schwefelsäure unter Zusatz einer kleinen Menge Vanadinsalz. (cf. Ditz, Chem.-Ztg. 1901, S. (302. Luther und Rutter, Zeitschr. analyt. Chem. 1907, S. 521.)

b) Man destilliert (nach Bunsen) mit Salzsäure, leitet das entwickelte Chlor in Jodkaliumlösung und titriert das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung

4. Kalorimetrische Analyse (nach Virgili).

Man versetzt einen Raumteil einer Chloratlösung von unbekannter Konzentration mit vier Raumteilen einer Lösung von 50 g ganz reinem Anilinchlorhydrat in einem Liter Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 und kalorimetriert nach Ablauf einer halben Stunde in der üblichen Weise, indem man die nach dieser Zeit entstandene Blaufärbung mit derjenigen einer Chloratlösung von bekanntem Gehalte vergleicht; man erfährt so den Gehalt der unbekanntenen Lösung. Nach Virgili ist die Intensität der Blaufärbung nach etwa einer halben Stunde dem Chloratgehalt proportional und ändert sich auch nur so langsam, daß die Ablesung keine Schwierigkeiten bietet; eine beträchtlich später eintretende nachträgliche Vertiefung der Farbe ist hierbei nicht zu berücksichtigen. — Die angegebene salzsaure Lösung, und zwar 20 ccm, wurden verwandt, wenn 5 ccm zu untersuchende Lösung 0,1 bis 2,2 mg $KClO_3$ enthalten; enthalten letztere 0,5 bis 7 mg $KClO_3$, so wendet man 20 ccm einer Lösung von 50 g Anilinchlorhydrat in 1 Liter Salzsäure vom spez. Gew. 1,145 an; die Farbe wird dann blauer, die vergleichbare Intensität ist bereits nach 10 bis 15 Minuten erreicht. Bei größeren Chloratmengen verdünnt man entsprechend. Der Vergleich zwischen der Lösung von unbekannter Konzentration und der Standardlösung kann durch Verdünnung der stärkeren Lösung bis zu gleicher Farbintensität erfolgen, oder aber man stellt gleichzeitig eine größere Reihe von Standardlösungen zum direkten Vergleich ohne Verdünnung her.

III. Quantitative Bestimmung der Beimengungen (Chloride, Hypochlorit, Chlorit).

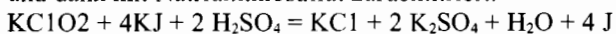
1. Bestimmung von Chloriden (Beimengung von Calciumchlorid, berechnet auf KCl). Man löst 50 g Salz in absolut chlorfreiem Wasser und titriert mit $\frac{1}{10}$ -norm. Silberlösung unter Zusatz von einfach chromsaurem Kali als Indikator; jedes ccm Silberlösung zeigt 0,00746 g $KCl = 0,015\% KCl$ an.

2. Bestimmung von Hypochlorit (bei Gegenwart von Chlorit und Chlorat).

Man versetzt mit einer bestimmten Menge $\frac{1}{10}$ -norm. Al_2O_3 -Lösung und titriert den Überschuß mit $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung zurück.

3. Bestimmung von Chlorit (nach Carlson und Gelhaar).

a) Jodometrisch. Man kann Chlorit für sich leicht jodometrisch bestimmen, indem man die Lösung mit einigen Kristallen Jodkalium und einigen ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Schwefelsäure versetzt und dann mit Natriumthiosulfat zurücktitriert.



1 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfat = 0,002665 g KClO_2

Dieselbe Methode kann auch bei einem Gemenge von Hypochlorit, Chlorit und Chlorat verwendet werden; hierbei wird das Hypochlorit erst mit arseniger Säure gegen Jod wie gewöhnlich bestimmt und dadurch gleichzeitig zerstört. Dann setzt man einen Teil der erforderlichen Schwefelsäure zu, titriert bis zum Abfärben, setzt dann eine neue Menge Schwefelsäure zu, titriert wieder bis zum Abfärben usw., bis keine neue Färbung bei dem Schwefelsäurezusatz mehr eintritt. Diese Methode gibt aber nicht ganz zufriedenstellende Resultate, besonders nicht bei den elektrolytischen Chloratlaugen.

b) Mit Indigo. Zur Bestimmung von Chlorit neben Hypochlorit und Chlorat wird eine Lösung mit etwa 6 g indigoschwefelsaurem Natrium für 1 Liter, ungefähr eine $\frac{1}{20}$ -normale Thiosulfatlösung (1 ccm = etwa 0,0013 g KClO_2) dem Reduktionsvermögen entsprechend, angewandt und auch eine vorher jodometrisch bestimmte Chloritlösung eingestellt. In der zu untersuchenden Lösung wird das Hypochlorit durch arsenige Säure gegen Jod maßanalytisch bestimmt. In einer neuen Probe wird nun das Hypochlorit durch Zufügen der nunmehr bekannten, hierfür notwendigen Menge arseniger Säure zerstört; dann wird die Lösung auf etwa 250 ccm verdünnt und auf etwa 95° erwärmt. Ist die Lösung neutral oder alkalisch, so wird nun so viel verdünnte Schwefelsäure zugefügt, daß die Lösung eine schwachsaure Reaktion erhält, ohne nach Chlor zu riechen. Jetzt wird möglichst rasch mit Indigo titriert, bis die Flüssigkeit durch einen Tropfen dauernd grün gefärbt wird. Wenn die Chloritmenge im voraus nicht bekannt ist, wird sie zuerst durch eine Vorprobe bestimmt; bei der eigentlichen Analyse wird dann die Hauptmenge des zu erwartenden Indigoverbrauches auf einmal zugesetzt und dann die Analyse durch Zutropfen und Umschütteln vollendet.

B. Eigenschaften der Chlorate.

I. Kaliumchlorat.

Das Kaliumchlorat kristallisiert monoklin; es bildet entweder kurze, glänzende, wasserhelle Prismen oder gewöhnlich weiße Kristallblättchen und Tafeln, die

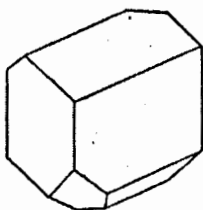


Fig. 5.

zuweilen bei durchfallendem Licht durchsichtig sind, bei reflektiertem Licht aber schöne Farben zeigen (Fig. 5). — Kaliumchlorat ist nicht so hart wie Steinsalz; sein spezifisches Gewicht liegt zwischen 2,326 und 2,35; die spezifische Wärme, bezogen auf die Gewichtseinheit, beträgt 0,210; das Salz kristallisiert ohne Kristallwasser und ist luftbeständig. Die prozentuale Zusammensetzung ist 38,37% K_2O , 28,98% Cl , 32,65% O_2 , das Molekulargewicht 122,59. Kaliumchlorat ist eine endotherme Verbindung von Chlorkalium und Sauerstoff; bei dem Zerfall nach

der Gleichung $\text{KClO}_3 = \text{KCl} + \text{O}_3$ werden aus einem Molekül 11,9 Kalorien Wärme entwickelt unter Abgabe von 33,5 Liter Sauerstoff; demnach aus einem Gramm Chlorat: 0,097 Kalorien und 273 ccm Sauerstoff. Der Geschmack des Kaliumchlorats ist kühlend, herb und salpeterähnlich; in größeren Mengen wirkt es, wie alle Kalisalze, giftig. Kaliumchlorat löst sich in Wasser unter Wärmeabsorption. Nach Gay-Lussac lösen 100 Tle. Wasser

| | | | | | | | |
|-----|--------|------|------|-----|---------|-------|------|
| bei | 0° | 3,33 | Tle. | bei | 35,02° | 12,05 | Tle. |
| " | 13,32° | 5,60 | " | " | 49,08° | 18,90 | " |
| " | 15,37° | 6,03 | " | " | 74,89° | 35,40 | " |
| " | 24,43° | 8,44 | " | " | 104,78° | 60,24 | " |

Über 50° nimmt die Löslichkeit verhältnismäßig rascher zu als die Temperatur. — Nach Victor Meyer lösen 100 Tle. Wasser

| | | | |
|-----|-----|-------|------|
| bei | 17° | 6,68 | Tle. |
| " | 18° | 6,82 | " |
| " | 98° | 55,50 | " |

Girard gibt an, daß sich bei 20° nur 7,2 Tle., bei 100° aber 50 Tle. KClO_3 in 100 Tln. Wasser lösen.

Die spezifischen Gewichte wäßriger Kaliumchloratlösungen sind bei 19,5° nach Versuchen von Kremers und Berechnungen von Gerlach folgende

| | | | | | | | |
|-----|----|-----------------|-------|-----|----|-----------------|-------|
| mit | 1% | KClO_3 | 1,007 | mit | 5% | KClO_3 | 1,033 |
| " | 2% | " | 1,014 | " | 6% | " | 1,039 |
| " | 3% | " | 1,020 | " | 7% | " | 1,045 |
| " | 4% | " | 1,026 | | | | |

Kaliumchlorat ist in Chloroform, Äther und absolutem Alkohol unlöslich, in gewöhnlichem Alkohol sehr schwer löslich. In Glycerin ist es löslich (100 Tle. lösen 3,5 Tle. KClO_3). Zum Nachweis von Chloraten kann man Salzsäure zusetzen, wodurch Chlor entwickelt wird und die Lösung Oxydationswirkung zeigt. — Wenn man chlorsaure Salzlösungen mit verdünnter Schwefelsäure (nicht Salzsäure) ansäuert, so wird durch Zusatz von Indigokarmin (sog. Indigolösung) blaue Färbung erzeugt, die beim Stehen in der Kälte nicht verschwindet, wohl aber sofort auf Zusatz einiger Tropfen schwefliger Säure. — Im festen Zustand kann man Chlorat nachweisen, indem man die Substanz mittels konzentrierter Schwefelsäure in Chlordioxyd überführt; nach Virgili ist die Ausführung dieses Versuches in Anbetracht der geringen Mengen, mit denen man bei derartigen Analysen zu arbeiten

pfllegt, nicht mit Gefahr verbunden, besonders da man zur Analyse das feste Salz auch durch eine sehr konzentrierte Lösung ersetzen kann. Der Eintritt der Reaktion, die so empfindlich ist, daß noch 0,1 mg Chlorat ohne Schwierigkeit aufgefunden werden kann, gibt sich in erster Linie durch den charakteristischen Geruch des Chlordioxyds und dann auch durch dessen gelbbraune Farbe zu erkennen.

Die verschiedenen Oxydationsstufen des Chlors können (nach Carlson und Gelhaar) durch ihr Verhalten gegen Jodstärke unterschieden werden.

1. Unterchlorige Säure und ihre Salze geben in alkalischer, neutraler oder saurer Lösung augenblicklich eine Blaufärbung mit Jodkaliumstärke. Ist Alkali im Überschuß vorhanden, so verschwindet die Blaufärbung in kurzer Zeit, sie ist aber auch bei ganz geringen Hypochloritmengen deutlich wahrnehmbar.

2. Chlorige Säure und ihre Salze geben in alkalischer und neutraler Lösung keine Blaufärbung mit Jodkaliumstärke, aber die blaue Farbe erscheint augenblicklich, sobald die kleinste Menge Säure im Überschuß vorhanden ist.

3. Chlorperoxyd verhält sich, wie ja von vornherein zu erwarten ist, wie die chlorige Säure.

4. Chlorsäure und ihre Salze geben weder in alkalischer, noch neutraler oder schwach saurer Lösung eine augenblickliche Färbung.

5. Überchlorsäure und ihre Salze färben Jodkaliumstärke überhaupt nicht, sofern nicht die stark saure Lösung so konzentriert an Überchlorsäure wie an Jodid ist, daß sie allmählich aufeinander — unter Bildung von Jod-Sauerstoff-Verbindungen und also auch von freiem Jod — reagieren können.

Verhalten des Kaliumchlorats in der Hitze. Der Schmelzpunkt des Chlorats liegt nach Carnelley bei 359°, nach Berthelot bei 334°. Untersuchungen über die Zersetzung des Kaliumchlorats durch Hitze sind erst lange nach seiner Entdeckung angestellt worden, zuerst von Sérullas (Ann. Chim. Phys. 46, 323); bei seinen Versuchen erhitze er die geschmolzene Masse des Chlorats mäßig, bis sie teigig geworden war, und fand bei der Analyse neben Kaliumchlorid 44% KClO_4 ; auch fand er, daß das Perchlorat sich bei höheren Temperaturen als das Chlorat zersetzt. Weitere Untersuchungen wurden vorgenommen von Liebig, Graham, Millon, Marignac, Stas, Teed, Frankland und Dingwal, Döbereiner, Mitscherlich; Referate der betreffenden Arbeiten sind von Scobai zusammengestellt (Ztschr. physik. Chemie Bd. 44, Hft. 3).

Berthelot¹ macht über das Kaliumchlorat folgende Angaben:

Das Salz ist bei gewöhnlicher Temperatur durch einfachen Stoß oder Reibung nicht explosiv; wenn man dasselbe jedoch in pulverisiertem Zustand in ein dünnes Platinblech einwickelt und mit einem Hammer auf einem Amboß darauf schlägt, so erleidet es teilweise Zersetzung unter Chlorentwicklung. In geschmolzenem Zustand rasch erwärmt, zersetzt es sich unter Weißglühen und veranlaßt manchmal gefährliche Explosionen. Das Salz schmilzt bei 334°, wobei zunächst keine Zersetzung eintritt; bei 352 ° zersetzt es sich langsam, weit schneller, wenn man die Temperatur rasch erhöht. Die Zersetzung erfolgt in zweierlei Weise; bei vor-

¹ Sur la force des matieres explosives d'après la thermochimie. Dritte Auflage, 1883, Bd. II, S. 178.

sichtigem Erhitzen bildet sich Kaliumperchlorat nach der Gleichung $4 \text{KClO}_3 = \text{KCl} + 3 \text{KClO}_4$; hierbei werden +51,5 Kalorien Wärme entwickelt. Nebenher geht aber stets die Zersetzung $\text{KClO}_3 = \text{KCl} + \text{O}_3$; sie wird mit Erhöhung der Temperatur die vorherrschende, bei Gegenwart von Kupferoxyd oder Mangandioxyd erfolgt sie ausschließlich. Bei letzterer Zersetzung werden, auf gewöhnliche Temperatur bezogen, an Wärme entwickelt: + 11 Kalorien (für konstanten Druck) oder + 11,8 Kalorien (für konstantes Volumen); für ein Kilogramm Chlorat ergeben sich 81,6 Kalorien (für konstanten Druck) oder + 87,4 Kalorien (für konstanten Volumen). — Die Gasentwicklung beträgt (auf 0° und 760 mm reduziert) vom Molekül: 33,48 Liter und vom Kilogramm: 273,1 Liter. — Der permanente Druck nach Abkühlung berechnet sich, wenn man das Volumen des Chlorkaliums, 304 ccm per Kilogramm, von dem gegebenen

Zersetzungsraum in Abzug bringt; für die Ladedichte n hat man $\frac{1}{n-0,304}$ oder $\frac{273,1 \text{ Atm.}}{n-0,304}$ oder $\frac{282,2 \text{ kg}}{n-0,304}$; daraus ergibt sich $n = 1:405 \text{ kg per Quadratcentimeter}$. Nimmt man an, daß Chlorat in seinem

eigenen Volumen detoniert, so ist $n = \frac{1}{2,33} = 0,429$; der permanente Druck wäre also 2,306 kg. — Bei der Zersetzungstemperatur selbst — angenommen, daß solche ohne Mitwirkung äußerer Erhitzung erfolgt — ist der theoretische Druck ungefähr der dreifache; wenn man die Ausdehnung des Chlorkaliums vernachlässigt, so ist derselbe

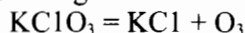
$$\frac{273,1(1 + \frac{t}{273})}{n - 0,304} = \frac{855 \text{ Atm.}}{n - 0,304} = \frac{869 \text{ kg}}{n - 0,304} \text{ per Quadratcentimeter.}$$

Dann ist $n = 1 : 1248 \text{ kg}$.

Scobai hat im Ostwaldschen Laboratorium eingehende Untersuchungen angestellt;¹ er gibt an, daß sich reines Kaliumchlorat bei 395° nach zwei parallel laufenden Richtungen zersetzt, von denen die Hauptreaktion der Gleichung



die andere Reaktion aber der Gleichung



entspricht. Die Hauptreaktion ist, mathematisch formuliert, eine solche vierter Ordnung, die begleitende Reaktion aber eine solche erster Ordnung. — Bei nicht zu starkem Erhitzen zerfällt also Kaliumchlorat in Kaliumperchlorat, Chlorkalium und Sauerstoff; da sich reines Kaliumperchlorat nach den Versuchen Scobais bei 390° , 395° und 411° nicht merklich zersetzt, so kann man bei vorsichtigem Erhitzen Perchlorat gewinnen; bei starkem Erhitzen zerfällt aber letzteres in Chlorkalium und Sauerstoff; bei weniger starkem Erhitzen, etwa auf 420° , erfolgt die Zersetzung des Perchlorats nach der Gleichung $7 \text{KClO}_4 = 2 \text{KClO}_3 + 5 \text{KCl} + 11 \text{O}_2$.

Scobai stellte seine Versuche mit völlig reinem Chlorat an, wie solches zuerst von Stas hergestellt wurde; er ging von reinem Chlorat des Handels aus, löste das Salz in Wasser,

¹ Über die Zersetzung des Kaliumchlorats, nebst einigen Beobachtungen über die Zersetzung des Kaliumchlorats und des Natriumperchlorats. Leipzig, bei W. Engelmann, 1903.

filtrierte die Lösung, erhitze dann auf 100° und fügte ganz verdünnte Kaliumsulfhydridlösung hinzu; dann ließ er die Lösung rasch erkalten, dekantierte und trennte Flüssigkeit und Niederschlag mit Hilfe der Saugpumpe; die Kristalle wurden auf dem Filter zunächst mit Eiswasser gewaschen, dem ein wenig Kaliumsulfhydrid zugesetzt war und hierauf mehrere Male mit Eiswasser.

Katalysatoren haben starken Einfluß auf die Zersetzung des Chlorats, die dann bei viel niedrigerer Temperatur und auch nur in der Richtung stattfindet, daß kein Perchlorat, sondern nur Chlorkalium und Sauerstoff entstehen (Döbereiner, Mitscherlich); solche Katalysatoren sind MnO_2 , CuO u. a. Wenn daher Kaliumchlorat mit Mangandioxyd, Sand oder anderen indifferenten Substanzen gemischt wird, so gibt es schon bei viel niedrigerer Temperatur Sauerstoff ab; solche Mischungen werden im Laboratorium zur Erzeugung von Sauerstoff verwendet, der übrigens nicht ganz rein ist, sondern gewöhnlich geringe Mengen Chlor enthält. Die Wirkung der Metalloxyde als Katalysatoren ist eine rein chemische. Veley hatte aus einem Experiment, bei welchem durch Hinzufügen von 1 % Bariumsulfat der Betrag der Zersetzung des Kaliumchlorats angeblich um 500 % vergrößert wurde, geschlossen, daß die Zersetzung allgemein durch chemisch unwirksame Körper in Pulverform erleichtert würde („mechanische Zersetzungserleichterung“); W. H. Sodeau fand aber bei Wiederholung des Versuchs, daß der Zersetzungsbeitrag durch 1 % $BaSO_4$ im Mittel nur um 16 % anwuchs, eine geringe Erleichterung, sich durch Bildung von etwas Bariumchlorat infolge doppelter Umsetzung erklärt. — Mischungen von Kaliumchlorat mit fein verteilter Kohle, organischen Stoffen, Schwefel und anderen oxydablen Stoffen sind explosiv; schon durch Reibung, Schlag und Stoß kann Explosion herbeigeführt werden.

Erdmann erläutert die Eigenschaften des Kaliumchlorats durch folgende Versuche:

1. Man reibt ein Dezigramm chlorsaures Kalium mit Schwefelblumen in einer erwärmten Reibschale tüchtig zusammen; es erfolgen peitschenknallähnliche Explosionen, die bei zu großer Menge der Substanzen leicht so heftig sein können, daß die Reibschale zertrümmert wird. Soll das Experiment sicher gelingen, so müssen Reibschale und die Ingredientien trocken sein, und die Reibschale muß einen uuglasierten Boden besitzen.
2. Man bringt einige Kriställchen von chlorsaurem Kalium mit etwas Schwefel vermengt auf eine harte Unterlage: einen Amboß oder einen verkehrt gestellten Metallmörser, und schlägt mit dem Hammer darauf, wobei ebenfalls ein starker Knall erfolgt.
3. Man mengt gepulvertes chlorsaures Kalium mit Schwefelblumen und fein gepulverter Holzkohle, wobei man sehr vorsichtig zu Werke gehen muß, damit durch die Reibung keine Explosion stattfindet, und nähert dem in ein Schälchen gebrachten Gemenge eine Flamme: es erfolgt eine glänzende Verbrennung.
4. Eine solche erfolgt auch, wenn man 1 bis 2 dg zerriebenes chlorsaures Kalium mit etwas Zucker mengt, und zwar, wenn man sehr vorsichtig sein will, durch bloßes Zerrühren mit dem Finger oder einer Federfahne auf Papier, das Gemenge in ein Schälchen bringt und nun einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure von einem Glasstabe auf das Gemisch fallen läßt.
5. Eine schießpulverartige Mischung erhält man durch Vermengen von 28 Teilen gelbem

Blutlaugensalz, 23 Teilen weißem Rohrzucker und 49 Teilen chlorsaurem Kalium (weißes Schießpulver); sie brennt in Berührung mit einem brennenden Körper wie Schießpulver ab.

6. Man schüttet etwa $7 \frac{1}{2}$ g kristallisiertes chlorsaures Kalium in ein tiefes, mit Wasser angefülltes Glas, wirft dann einige Stückchen Phosphor zum Salze und läßt hierauf aus einer Pipette, oder einer Trichterröhre, oder einem Stechheber mit enger Ausflußöffnung Schwefelsäure zu dem Salze fließen. Unter leichten Erschütterungen entwickelt sich ein grünelbliches Gas, welches sich im Wasser sogleich auflöst und in dem Momente seiner Entwicklung den Phosphor entzündet, der daher unter Wasser mit glänzendem Lichte verbrennt. — In diesem und dem vorhergehenden Versuche ist es das durch die Schwefelsäure aus dem Chlorsäuren entwickelte Chlortetroxyd, das hier den Phosphor und dort den Zucker verbrennt.

7. Übergießt man trockenes chlorsaures Kalium in einer Proberöhre mit konzentrierter Schwefelsäure, so entwickelt sich unter sehr heftiger Einwirkung ein gelbes Gas, das Chlortetroxyd, welches häufig von selbst explodiert. Dieser Versuch erfordert aber sehr große Vorsicht, da die Schwefelsäure dabei herausgeschleudert wird.

Explosionsfähigkeit des Kaliumchlorats für sich. Bis zum Jahre 1899 wurde Kaliumchlorat für sich vielfach nicht als explosiv angesehen und daher bei der Fabrikation und Aufbewahrung des Salzes keine besondere Vorsicht angewandt. Berthelot hatte indessen schon in seinem im Jahre 1883 erschienenen Werke über Explosivstoffe darauf aufmerksam gemacht, daß Kaliumchlorat, in geschmolzenem Zustand rasch erwärmt, sich unter Weißglut zersetzt und gefährliche Explosionen veranlassen kann. Am 12. Mai 1899 fand eine fürchterliche Explosion von Kaliumchloratvorräten in St. Helens statt, in einer der United Alkali Co. in Liverpool gehörenden Fabrik. Nach dem Bericht der Explosivstoffinspektoren nahm die Explosion ihren Ausgang von einem Brande, der das mit Kaliumchlorat imprägnierte Holz eines Kristallisierbehälters ergriffen hatte. Die Flammen erreichten sehr schnell das Magazin, in welchem sich 156000 kg Chlorat in Fässern von je 254 kg Inhalt befanden; die Fässer gerieten in Brand, wobei sich, ein weißer, dicker Rauch entwickelte; das Feuer ergriff zuerst die östliche Faßreihe und trat dann durch Vermittlung des in Strömen abfließenden geschmolzenen Chlorats auf die westliche Reihe über. Plötzlich, etwa zehn Minuten nach Ausbruch des Brandes, erfolgte eine furchtbare, mehrere Meilen im Umkreis wahrgenommene Detonation, wodurch nicht nur die Chloratfabrik mit Magazin, sondern auch eine 150 m davon entfernt liegende Schwefelsäurefabrik der Erde gleichgemacht wurde; mehrere in größerer Entfernung stehende Zuschauer wurden durch weggeschleuderte Trümmer des Magazins erschlagen, der materielle Schaden betrug etwa eine Million Mark.

Die vorgekommenen Sachbeschädigungen veranlaßten die Gemeinde St. Helens, gegen die United Alkali Co. mit einer Schadensersatzklage vorzugehen, worüber Oskar Guttman, der von der Stadt als Sachverständiger zugezogen war, folgendes berichtet:¹

¹ Chem. Ztschr. I, S. 404 und S. 253.

Der Sachverhalt, wie er sich bei der Verhandlung ergab, war der, daß ein von einer Zündhölzerfabrik zum Neufüllen zurückgesandtes Faß mit Phosphormasse beschmutzt war, die sich beim Reiben gegen ein anderes Faß im Kristallisiererraume entzündete. Dadurch fingen die Kristallisierpfannen Feuer, dieses verbreitete sich rasch auf die Chloratmühle und den Trockenraum und ergriff endlich das Lager, in welchem 160000 kg chlorsaures Kali in Fässern aufgespeichert waren, und zwar auf einer Seite in acht, auf der anderen in 13 Reihen übereinander. Nachdem das Feuer die niedrigere Seite vollständig verzehrt hatte, das geschmolzene Chlorat den mit Ziegeln belegten Fußboden bedeckte, und die höhere Seite von unten zu brennen anfang, fiel offenbar der ganze Haufen zusammen und explodierte. Ein amtlicher Bericht konnte die Ursache der Explosion nicht feststellen, weil ein solcher Fall noch nicht vorlag, und weil Versuche, chlorsaures Kali selbst mit starken Sprengkapseln zu explodieren, fehl schlugen. Dr. A. Dupré, dem Chemiker des Ministeriums des Innern, gelang es dann, eine kleine Chloratperle, die er auf einem Platindrahte in einen Bunsenbrenner hielt, zum Explodieren zu bringen, und daraus wurde die Vermutung abgeleitet, die intensive Hitze im Lageräume hätte die Explosion zu Wege gebracht. Es gelang mir aber, im Vereine mit Horatio Ballantyne, zu zeigen, daß, wenn man einen Ziegelstein zur Rotglut erhitzt, Chlorat auf demselben schmelzen läßt und dann mit einem Besenstiele darauf stößt, unfehlbar sehr heftige Explosionen stattfinden, und daß sonach die Annahme gerechtfertigt sei, daß die vielen gleichzeitigen Stöße durch Hunderte von zwei Zentner schweren Holzfässern die veranlassende Ursache waren. Es ist keineswegs anzunehmen, daß trotz der großen Holzmenge eine richtige Mischung von chlorsaurem Kali und Holzkohle sich gebildet habe, ich bin vielmehr der Ansicht, daß hoch erhitztes, geschmolzenes Chlorat nur einer veranlassenden Ursache, wie der Initialzündung durch fallende verkohlte Fässer bedarf, um loszugehen. Die Jury und der Appellgerichtshof schlossen sich dieser Ansicht und der vom kgl. Anwalt Danckwerts mit großem technischen Verständnisse vorgebrachten Beschwerde an, daß die Fabrik wissen mußte, chlorsaures Kali sei gefährlich, und daß sie deshalb nicht so ungeheure Vorräte mit der eigentlichen Fabrikation unter einem Dache vereinigen durfte.

Es wird interessant sein, die von dem Gerichtshofe den Geschworenen gestellten Fragen und die darauf erteilten Antworten kennen zu lernen.

1. Ist chlorsaures Kali an sich ein gefährlicher Stoff? — Nein.

2. War es vor dem genannten Unglück den Beklagten bekannt, das Kaliumchlorat auch ungemischt mit anderen Stoffen explodieren könne? — Nein.

3. Wenn nicht, hätten die Beklagten wissen müssen, daß es, ohne mit anderen Stoffen gemischt zu sein, hätte explodieren können? — Ja.

4. Trafen die Beklagten bei der Fabrikation und bei der Lagerung des Chlorsäuren Kalis alle erdenklichen Vorsichtsmaßregeln, um Unglücksfälle durch Feuer oder Explosion auszuschließen? — Nein.

5. Wenn nicht, verursachte ein solcher Mangel an der nötigen Sorgfalt und den nötigen Maßregeln die Explosion, oder trug er zu deren Entstehung bei? — Ja.

6. Brach das Feuer bloß durch Zufall ohne jede Fahrlässigkeit aus? — Nein.

Auf diese Fragenbeantwortungen hin wurde die United Alkali Co. zum völligen Schadenersatz verurteilt.

Infolge des Unfalles haben verschiedene Chemiker sich mit der Explosionsfähigkeit des Kaliumchlorats für sich befaßt. Berthelot hatte schon früher¹ gezeigt, daß Substanzen, die bei sukzessivem Erhitzen nicht explodieren, wie Pikrinsäure, Trinitrotoluol, doch zur Explosion gelangen, wenn man sie plötzlich auf eine viel höhere Temperatur bringt, als der beginnenden Zersetzung entspricht. Berthelot fand,² daß auch Kaliumchlorat sich analog verhält. Zur Demonstration erhitzt man zweckmäßig ein an einem Ende geschlossenes Glasrohr von 25 bis 30 mm Durchmesser, das man beinahe senkrecht befestigt, mit einem großen Gasbrenner auf eine Länge von 50 bis 60 mm bis zur deutlichen Rotglut, jedoch nicht bis zum Schmelzen. Inzwischen taucht man einen Glasstab, der an dem einen Ende so weit ausgezogen ist, daß er die Dicke von starkem Draht hat, mehrere Male in vorher geschmolzenes Kaliumchlorat, so daß einige Dezigramm festgewordenes Salz am Glasfaden hängen bleiben. Dann führt man letzteren in das glühende Rohr ein bis etwa auf 10 mm vom Boden entfernt, jedoch vorsichtig, daß man die Rohrwandungen nicht berührt. Nach einigen Augenblicken schmilzt das Chlorat infolge der Wärmestrahlen und es fließt Tropfen für Tropfen in das untere Ende des Rohres; jeder einzelne Tropfen explodiert, sobald er mit dem glühenden Glas in Berührung kommt, mit scharfem Knall; die Explosion der einzelnen Tropfen pflanzt sich jedoch nicht nach dem geschmolzenen Chlorat fort, das noch am Glasfaden haftet. Arbeitet man statt in Luft (oder in einem ändern inerten Gase) bei Gegenwart brennbarer Gase (Kohlenwasserstoffdämpfe), so ist der Effekt noch stärker; der Chloratsauerstoff kann sich dann mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff der letzteren verbinden, wobei neue Wärme entwickelt wird. — A. Dupré³ beweist mit einer etwas anderen Versuchsanordnung die Explosivität des Kaliumchlorats. Ein 0,5 mm dicker Platindraht, der mit einer kräftigen Stromquelle in Verbindung steht, wird in der Weise schleifenförmig gebogen, daß eine Berührung zwischen den sich kreuzenden Drähten nicht stattfindet; man legt auf diese Schleife ein kleines Stückchen vorher geschmolzenen Kaliumchlorats und schickt zunächst nur so viel Strom durch den Draht, daß das Chlorat fest an den Draht anschmilzt. Schickt man dann plötzlich die volle Kraft des elektrischen Stromes durch den Draht, so erfolgt fast regelmäßig eine Explosion des Chlorats. (Der Versuch gelingt nicht, wenn Spuren von Chlorkalium, etwa von einem früheren Versuche, am Drahte hängen; vielleicht veranlaßt das Chlorid schon bei niederer Temperatur eine zwar rasche, aber nicht explosive Zersetzung.)

Lobry de Bruyn⁴ weist darauf hin, daß auch das reine Ammonnitrat (ohne Beimengungen) ein explosiver Körper ist, und daß man analog beim Kaliumchlorat aus dessen bekannten

¹ Arm. Chim. Phys. (6) 16, 128 (1889).

² Compt. rend. 129, 920 (1899).

³ Journ. Soc. Chem. Ind. 21, 217 (1902).

⁴ Ztschr. angew. Chem. 1899, S. 633.

Eigenschaften die Explosivität vorher sagen konnte; denn KClO_3 genügt den an einen explosiven Körper zu stellenden zwei Anforderungen, sich exothermisch zu zersetzen und bei der Zersetzung Gase zu entwickeln. Lobry de Bruyn sagt, daß bei der Katastrophe in St. Helens dasselbe geschah, was stattfindet, falls z. B. ein größerer Vorrat Schießbaumwolle in Feuer gerät; die Masse fängt an, mit meßbarer Schnelligkeit sich zu zersetzen; das Feuer wird bald heftiger bis zu dem Augenblick, wo die Gase nicht mehr schnell genug in die Atmosphäre entweichen können; sie brechen dann explosionsartig hervor, wirken dadurch als Initialzündler auf den noch nicht brennenden Teil und das Feuer wird zur Detonation. Scheinbar liegt ein prinzipieller Unterschied vor zwischen Schießbaumwolle und Chlorat, weil das letztere nicht brennbar ist; falls aber durch ein Feuer ein Teil einer größeren Quantität des Salzes in Zersetzung kommt, kann die Wärme sich stets mehr anhäufen und die Zersetzung wird eine explosionsartige. Ein prinzipieller Unterschied ist dann nicht mehr vorhanden, auch dann nicht, wenn eine detonierende Mischung des Salzes (z. B. mit Holz) als Initialzündung wirkt.

II. Natriumchlorat.

Das Salz bildet farblose Kristalle des tesseralen Systems, häufig mit tafelförmiger Ausbildung; es ist luftbeständig, nicht hygroskopisch ¹. Das spezifische Gewicht beträgt 2,289.

Die Löslichkeit in reinem Wasser ist nach Kremers folgende:

bei

| | | | | | | |
|------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0° | 20° | 40° | 60° | 80° | 100° | 120° |
| 81,9 | 99 | 123,5 | 147,1 | 175,9 | 232,6 | 333,3 |
| | | | | | | Tle. |

Für die Technik wichtig ist die Löslichkeit des Natriumchlorats bei Gegenwart von Chlornatrium. Nach Schlösing lösen 100 Tle. Wasser von 12°: 89,3Tle. NaClO_3 oder 35,77 Tle. NaCl ; sind aber beide Salze im Überschuß vorhanden, so lösen sich 50,75 Tle. NaClO_3 und 24,4 Tle. NaCl . Bei 122° nehmen 100 Tle. Wasser 249,6 Tle. NaClO_3 und 11,5 Tle. NaCl auf und behalten beim Erkalten auf 12° noch 68,0 Tle. NaClO_3 und alles Chlornatrium (11,5 Tle.) gelöst. — Nach Lunge löst sich 1 Tl. chlorsaures Natron in 34 Tln. Alkohol von 83 % bei gewöhnlicher Temperatur; in der Wärme ist auch hier die Löslichkeit größer. — Natriumchlorat enthält, seiner Formel NaClO_3 entsprechend, 21,60 % Na, 33,33 % Cl und 45,07 % Sauerstoff. — Natriumchlorat schmilzt bei 302°; die geschmolzene Masse gibt Sauerstoff ab und verwandelt sich in Natriumperchlorat und Natriumchlorid, wie zuerst Schlösing gezeigt hat (Compt. rend. 73, 1272). — Scobai erhitzte 5,2535 g Natriumchlorat 41 Stunden lang auf 395° C; es war eine Gewichtsabnahme von 0,1682 g erfolgt; auf 5 g waren 3,403 g Chlorat unzersetzt geblieben. Die Zersetzung hält sich demnach in gleichen Grenzen wie die des Kaliumchlorats. Natriumperchlorat verlor bei 41stündigem Erhitzen auf 395° nur 0,8 % an Gewicht, das Versuchsergebnis wird also dadurch nicht beeinflusst.

¹Anm. d. Hrsg.: Hier scheint es sich um einen Druckfehler im Originalmanuskript zu handeln, denn NaClO_3 ist hygroskopisch und somit nur mäßig luftbeständig.

Vierter Abschnitt

Die Herstellung der Perchlorate.

A. Chemische Herstellung von Perchloraten.

Die Zersetzung von Kaliumchlorat durch Hitze und die Bildung von Kaliumperchlorat wurde zuerst von Sérullas beobachtet (Ann. Chim. Phys, 46, 323). Zu dieser Entdeckung wurde er einerseits durch eine Arbeit des Grafen Stadion geführt, dem es gelungen war, Überchlorsäure und Chlordioxyd durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumchlorat bei niederen Temperaturen zu erhalten, andererseits hatte er selbst beobachtet, daß beim Kochen von konzentrierter Chlorsäure sich Überchlorsäure bildet. Bei seinen Versuchen erhitzte Sérullas die geschmolzene Masse des KClO_3 mäßig, bis sie teigig geworden war, und fand bei der Analyse neben Kaliumchlorid 44% KClO_4 ; auch fand er, daß KClO_4 sich bei höheren Temperaturen als KClO_3 zersetzt, was ja schon in der Bildungsweise des KClO_4 implizit enthalten ist. — Liebig erhitzte Kaliumchlorat in einer Retorte, bis die Hälfte des Sauerstoffs entwickelt war; bei der Analyse fand er 45% Kaliumperchlorat.

Graham stellte folgende Reaktionsgleichung auf



Milton (Ann. Chim. Phys. (3) 7, 298) setzte die Erhitzung nicht solange fort wie Liebig und erhielt 50 bis 53% Perchlorat. Nach seiner Annahme ist KClO_3 eine komplexe Verbindung von Perchlorat und Chlorit, es spaltet sich daher nach der Gleichung

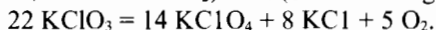
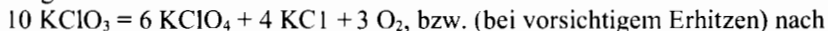


wovon die letztere Verbindung, die bei hoher Temperatur nicht beständig, in KCl und O_2 zerfällt. Danach könnten aber maximal nur 56% Perchlorat entstehen. Marignac erhielt jedoch mehr Perchlorat, als die früheren Forscher; auf Grund genauer Analysen zog er den Schluß, daß die Zersetzung in drei Stufen erfolge; im ersten Stadium, das bis zu einer Entwicklung von 4,5% Sauerstoff reicht, steigt die gebildete Menge des Perchlorats bis auf 65 %; im zweiten Stadium (Sauerstoffentwicklung von $8 \frac{1}{2}$ %) verschwindet das Chlorat fast vollständig, ohne daß jedoch das gebildete Perchlorat 66% übersteigt; im dritten Stadium endlich zersetzt sich das Perchlorat in weitgehendem Maße.

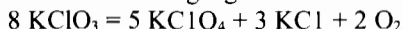
Marignac stellte folgende, die Vorgänge zusammenfassende Gleichung auf:



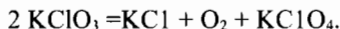
Stas zersetzte Kaliumchlorat durch 26stündiges Erhitzen in einer inwendig polierten Platinretorte und erhielt bis 60 % Perchlorat. — Franz L. Teed gibt an, daß Chlorat sich nach der Gleichung zersetzt:



Frankland und Dingwal (Berl. Ber. 20, 28) ziehen aus ihren Versuchen den Schluß, daß für den Fall nicht sehr weitgehender Reaktion der Vorgang sich durch die Gleichung



ausdrücken lasse, während mit fortschreitender Zersetzung die Reaktion sich immer mehr der Gleichung näherte:



Auf Veranlassung von Ostwald hat Jon Scobai¹ die Chloratzersetzung durch Hitze untersucht und ist zu folgenden Resultaten gekommen: 1. Kaliumchlorat zersetzt sich bei 395° nach zwei parallel laufenden Reaktionen, von denen die Hauptreaktion (Reaktion vierter Ordnung) der Gleichung $4\text{KClO}_3 = \text{KCl} + 3 \text{KClO}_4$, die begleitende Reaktion aber (Reaktion erster Ordnung) der Gleichung $\text{KClO}_3 = \text{KCl} + 3 \text{O}$ entspricht; 2. Reines Kaliumperchlorat zersetzt sich bei 390°, 395° und 411° nicht merklich; 3. Natriumchlorat zersetzt sich in der Hitze in analoger Weise wie Kaliumchlorat; 4. Natriumperchlorat liefert ebenso wie andere Perchlorate bei seiner Zersetzung Chlorat, Chlorid und Sauerstoff.

B. Elektrochemische Herstellung von Perchloraten.

I. Geschichtliches und Theorie.

Die erste Veröffentlichung über elektrolytische Perchloratbildung machte im Jahre 1816 Graf Stadion gleichzeitig mit seiner Mitteilung von der Entdeckung der Überchlorsäure und des Chlordioxyds (Gilberts Annalen 181G, M. 52, 218). Er stellte Kaliumperchlorat dar, indem er eine Lösung von Kaliumchlorat der Elektrolyse unterwarf; die freie Überchlorsäure gewann Graf Stadion durch Elektrolyse einer wäßrigen Chlordioxydlösung. Später ist diese Entstehung der Überchlorsäure von Berzelius, sowie von Kolbe (Journ. pr. Chem. 41, 137 [1847]) wieder beobachtet worden. Von diesen drei Veröffentlichungen ist diejenige Graf Stadions die ausführlichste geblieben bis auf die neueste Zeit, in der zunächst Haber und Grinberg² feststellten, daß bei Elektrolyse verdünnter Salzsäure Chlorsäure entsteht und daß stets aus dieser die schon von Riche bei der Elektrolyse verdünnter Salzsäure beobachtete Überchlorsäure hervorgeht.

Fast gleichzeitig hat Foerster³ wieder auf die Leichtigkeit hingewiesen, mit welcher chlorsaure Verbindungen bei der Elektrolyse in überchlorsaure übergehen und die Bedingungen dieser Vorgänge eingehender ergründet. Er fand, daß bei nicht zu geringer Stromdichte mit steigender Konzentration des Chlorats die Stromausbeute zunimmt, daß letztere auch durch Steigerung der Stromdichte zu erhöhen ist, daß bei der Elektrolyse niedere Temperaturen einzuhalten sind, daß die Perchloratbildung sowohl in saurer als in neutraler Lösung vor sich geht, während in alkalischer Lösung nur, im Anfange der Elektrolyse eine freilich unbeträchtliche Bildung stattfindet, welche um so energischer sei, je höhere Stromdichte man anwende, aber stets nach einiger Zeit wieder erlösche. — Nach dieser Arbeit Foersters erschien diejenige Winteler⁴, dessen ziemlich eingehende Untersuchungen ihn zu folgenden wesentlichen Resultaten kommen lassen: 1. Die Konzentration an Chlorat hat keinen bedeutenden Einfluß auf die Stromausbeute, solange erstere nicht unter einen Minimalgehalt sinkt; 2. die Oxydation des Chlorats zu Perchlorat nimmt zu mit steigender Stromdichte; 3. die Stromausbeute fällt mit steigender Temperatur; 4. eine mit Platinschwarz überzogene Anode ergibt bedeutend geringere Oxydationswirkung als eine plattinierte Anode; 5. wird der Elektrolyt nicht künstlich

¹Dissertation, Leipzig bei Engelmann, 1903; derselben, sind auch die vorhergehenden historischen Angaben entnommen; vgl. Ztschr. physik. Chem. Bd. 44, Hft. 3.

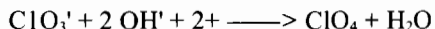
²Ztschr. Anorg. Chem. 1897, S. 225

³Ztschr. Elektrochem. 1897/98, S. 386

⁴Ztschr. Elektrochem. 1899, S. 49 u. 217; 1901, S. 635

durchgerührt, so bilden sich an der Anode saure Schichten, welche den Oxydationsvorgang beeinflussen; ihre Bildungszeit und ihre Konzentration wird bedingt durch die Stromdichte; 6. bei der Elektrolyse von Alkalichlorid findet nie primäre Perchloratbildung statt, sondern letztere setzt erst dann ein, wenn die Hauptmenge des Chlorids die Übergangsstufen von Hypochlorit und Chlorat durchlaufen hat und die Chloridkonzentration auf ein Minimum gesunken ist.

In den bisherigen Arbeiten hat es sich wesentlich darum gehandelt, die günstigsten Bedingungen der Perchloraterzeugung ausfindig zu machen; eine theoretische Erklärung des Prozesses war noch nicht gegeben, bzw. nach der Richtung hin versucht, daß man eine elektrolytische Oxydation des Chlorats zu Perchlorat, infolge Entladung von Hydroxylionen nach der Gleichung



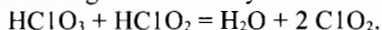
annahm. — Auf Veranlassung Foersters hat dann Oechsli¹ den Vorgang der Perchloratbildung studiert und ist zu dem Schlüsse gekommen, daß zunächst die Ionen der Chlorsäure, bzw. deren Salze, ihre Ladung verlieren und die entladenen ClO_3 alsbald mit Wasser reagieren nach der Gleichung:



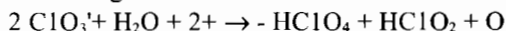
wobei die auftretende chlorige Säure durch den Sauerstoff sofort wieder zu Chlorsäure oxydiert wird. Foerster² faßt Vorgang und Theorie folgendermaßen zusammen: der Vorgang bedarf möglichst hohen Anodenpotentials; er verläuft daher am günstigsten am glatten Platin, bei hoher Stromdichte und bei niedriger Temperatur, während die Konzentration der Chlorsäure oder ihrer Salze nur von geringem Einfluß auf die Ausbeute ist. Platinierung der Anode, sowie schon ein kleiner Gehalt an freiem Alkali, vermindern die Stromausbeute, mit welcher Perchlorat erzeugt wird, auf ganz geringfügige Beträge. Der elektrolytische Vorgang ist analog der chemischen Perchloratbildung; auch auf rein chemischem Wege entstehen überchlorsaure aus chlorsauren Verbindungen niemals durch deren Oxydation, sondern dadurch, daß diese — analog wie die unterchlorigsauren Verbindungen beim Übergang in chlorsaure — von selbst in überchlorsaure und niedriger oxydierte Verbindungen des Chlors zerfallen. So geht Chlorsäure bei gesteigerter Konzentration, beim Eindampfen oder bei der Einwirkung konzentrierter Säuren auf Chlorate in Überchlorsäure und chlorige Säure über



welch letztere mit der Chlorsäure das gemischte Anhydrid Chlordioxyd bildet:



Wenngleich der Elektrolytsauerstoff bei dem hohen Anodenpotential, welches bei der Perchloratherstellung herrschen muß, wohl die Fähigkeit besitzen könnte, ClO_3' zu ClO_4' zu oxydieren, so ist doch andererseits bei diesem Potential die Entladung der ClO_3' sehr wohl möglich. Tritt diese aber ein, so würden die entladenen ClO_3 bei ihrer Wechselwirkung mit Wasser dicht an der Anode sehr konzentrierte Chlorsäure geben, welche aber alsbald von selbst in Überchlorsäure und chlorige Säure zerfallen müßte. Es ist daher wahrscheinlich, daß die ClO_3 bei bzw. nach ihrer Entladung mit dem Wasser im Sinne der Gleichung



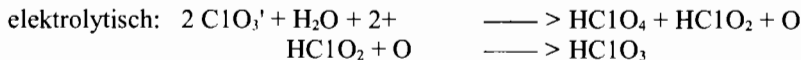
sich umsetzen. Die chlorige Säure aber wird sehr leicht durch elektrolytisch entwickelten Sauerstoff zu ClO_3' oxydiert, muß also, wenn sie neben Sauerstoff an der Anode auftritt, sofort

¹ Ztschr. Elektrochem. 1903, S. 807.

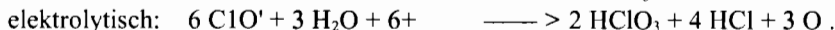
² Elektrochemie wäßriger Lösungen. S. 490.

von diesem oxydiert werden. Diese Auffassung würde die elektrolytische Perchloratbildung einerseits mit der rein chemischen Entstehung dieser Verbindungen, andererseits mit der elektrolytischen Chloratbildung in Parallele setzen. Die folgende Zusammenstellung zeigt diese Beziehungen:

Perchlorat



Chlorat



II. Herstellung von Natriumperchlorat.

Die Erzeugung von Natriumperchlorat ist von großer Bedeutung, weil das Natriumsalz zur Herstellung von Kali-, sowie Ammoniumperchlorat dient. Die Gewinnung des Natriumperchlorats erfolgt in zwei Phasen:

a) Darstellung von Natriumchlorat,

b) Überführung des Chlorats in Natriumperchlorat. Betreff a) sei auf die diesbezüglichen Angaben (S. 41) verwiesen. Zur Überführung in Perchlorat könnte man direkt die durch fortgesetzte Elektrolyse des Chlornatriums erhaltene konzentrierte Lauge mit etwa 750 g NaClO_3 im Liter benützen; besser ist es aber, das Chlorat sich erst abscheiden zu lassen und eine frische Lösung desselben herzustellen, da in dem ersten Elektrolyten störend wirkendes Kochsalz vorhanden ist. Für die Überführung in Perchlorat sind (außer Abwesenheit von Kochsalz) möglichst folgende Bedingungen einzuhalten: 1. die Lösung soll nicht alkalisch sein, weshalb man ev. sich bildendes Alkali neutralisiert oder entfernt; 2. man arbeitet mit Platinanode und beliebiger Kathode, ev. Eisen; 3. der Elektrolyt soll niedrige Temperatur haben, am besten zwischen 0° und $+10^\circ$, Maximum 25°C . Da bei der Reaktion Wärme entsteht, aber niedrige Temperatur aufrecht zu halten ist, so muß eine gewisse Wärmemenge abgeführt werden; hierüber macht Couleru¹ folgende Angaben:

Eine Fabrik (von 1000 kg täglicher Produktion) braucht eine Kraft von = 200 PS. oder 147,2 K.W. - Da eine Kilowattstunde 860 Kalorien produziert, ergibt sich, daß $147,2 \times 860 = 127000$ Kalorien, die pro Stunde abzuführen sind; man verwendet zu diesem Zwecke Wasser, Eis oder Kältemaschinen, a) Wasser; wenn man Wasser von 10° hat, das dann mit 20° abfließt, so braucht man per Stunde 12,7, praktisch 15 bis 17 cbm Wasser, für einen Tag 400 cbm. b) Eis; theoretisch werden etwa 100 Kalorien absorbiert, um 1 kg Eis in Wasser von 20° zu verwandeln; das wären 1270 kg Eis für eine Stunde oder 30000 kg für einen Tag, praktisch 40000 kg. c) Muß man das Eis maschinell herstellen, so sind eine oder mehrere Maschinen von zusammen 70 PS. nötig, da man mit 1 PS.-Stunde 15 bis 20 kg Eis erzeugen kann. Die

¹ Chem.-Ztg. 1906, S. 213.

Abkühlungsvorrichtungen sind verschieden je nach der Natur der Zelle, der Elektroden, der Abkühlmittel; man verwendet z. B. Kühlschlangen aus Steinzeug, Blei, Eisen, auch innen abgekühlte Elektroden.

Nach Foerster wird eine 25%ige Lösung von Natriumchlorat bei 10° sehr weitgehend in Perchlorat übergeführt, ohne daß die Stromausbeute unter 90 % herabgeht. Zu Beginn ist die Stromausbeute sogar 95 % und mehr; die Ausbeute sinkt jedoch bei fortgesetzter Elektrolyse gegen das Ende der Operation und beträgt daher im Mittel nur etwa 85 %. Man muß die verschlechterte Stromausbeute im Interesse der Reinheit der daraus herzustellenden Produkte mit in Kauf nehmen; wenn man nämlich die Oxydation nicht bis zum Verschwinden des Chlorats durchführt, so scheidet sich bei der späteren Umsetzung des Natriumperchlorats mit Chlorkalium zu Kaliumperchlorat letzteres mit durch Auswaschen nicht zu entfernender, in fester Lösung vorhandener Beimengung von Kaliumchlorat aus. Noch bedenklicher wäre eine Verunreinigung von Ammoniumperchlorat mit dem selbstzersetzlichen Ammonchlorat.

Couleru gibt folgende Berechnung: Wenn man für Überführung von NaCl in NaClO₃ als Ausbeute für 1 PS.-Tag annimmt 2,5 bis 3 kg, im Mittel etwa 2,7 kg, so müßte man theoretisch bei gleicher Stromausbeute für Überführung von NaClO₃ in NaClO₄ (nur 1 Sauerstoff nötig) $3 \times 2,7 = 8,1$ kg Perchlorat erhalten; praktisch ist aber die Ausbeute für 1 PS.-Tag nur etwa 5 kg, weil der Widerstand des Elektrolyten infolge der niederen Temperatur, somit die Elektroden-spannung, viel größer ist. — Die Bestimmung der Ampereausbeute bei der Perchloratherstellung erfolgt mit der Luxschen Gaswaage; gegen Schluß der Operation wird das Gas schwerer, da die Ausbeute des Stromes abnimmt.

III. Kalium- und Ammoniumperchlorat.

Diese Salze werden gewöhnlich aus konzentrierten Lösungen von Natriumperchlorat durch Umsetzen mit konzentrierten Lösungen von Kalium- bzw. Ammoniumsalzen gewonnen; die beiden letzteren Salze sind schwer löslich, werden von der Mutterlauge getrennt und zentrifugiert. Für Kaliumperchlorat verwendet man zweckmäßig zum Umsetzen Chlorkalium. Für das Ammoniumsalz hat zuerst Schlösing (Compt. rend. 73) Chlorammonium angewandt; nach dem D.R.P. 103993 von Alvisi hat aber letzteres Verfahren den Nachteil, daß mit dem Ammonperchlorat zugleich Kochsalz ausfällt. Alvisi setzt daher mit Ammonnitrat um, in fester Form oder in stark konzentrierter Lösung; er verwendet 75 bis 77 Gew.-Tle. Ammonsalpeter auf 213 Tle. Natriumperchlorat. Hierbei soll sich das Ammonperchlorat (frei von fremden Salzen) in Form von sehr feinen Kriställchen abscheiden, welche mit Hilfe eines Zentrifugalfilters ausgepreßt und dann aus heißem Wasser umkristallisiert werden.

Couleru¹ macht über das Trocknen, und Mahlen von Kalium- und Ammonperchlorat folgende Mitteilungen. Das Trocknen erfolgt mit Dampf, heißer Luft oder Elektrizität, am besten bei 80 bis 100° C; Temperaturen von über 100° sind besonders bei Ammonperchlorat zu vermeiden. Für elektrisches Trocknen ergibt sich folgende Stromberechnung: das aus der Zentrifuge kommende Produkt enthält, falls pulverförmig, rund 3 bis 5 % Wasser, falls kristallisiert 1 bis 3

¹ Chem.-Ztg. 1906, S. 213.

%; um also 1000 kg Perchlorat täglich zu trocknen, braucht man nur 50 kg Wasser zu verdampfen; die hierfür theoretisch benötigte Wärmemenge beträgt:

| | |
|--|------------|
| a) Erwärmung und Verdampfung des Wassers | |
| 50 X 100 + 50 X 536 | 31800 Kal. |
| b) Erwärmung der Perchlorate, wenn die spezif. Wärme = 0,2 angenommen wird | |
| 1000 X 80 X 0,2 | 16000 Kal. |
| zusammen ca. | 48000 Kal. |

48000

Für eine Stunde muß man also $\frac{48000}{24} = 2000$ Kal. erzeugen, was etwa 3 PS. entspricht; praktisch wird man das Doppelte rechnen müssen, also etwa 6 PS., und wenn man das Trocknen der Tag- und Nachtproduktion in 12 Stunden durchführen will, etwa 12 PS. — Das elektrische Trocknen hat nach Couleru viele Vorteile, genaues Regulieren der Temperatur, leichte und billige Konstruktion der Apparate, keine Unterhaltungskosten, keine Gefahr, große Bequemlichkeit. — Bei dem Mahlen der trockenen Perchlorate ist Vorsicht anzuwenden; es werden meist Kollergänge mit einem oder zwei Mühlsteinen gebraucht, Teller und Mühlsteine sind aus Granit. Ev. vorhandene Holzteile sind mit Wasserglas zu imprägnieren, ebenso die Kleider der Arbeiter; Gemische von Perchloratstaub mit Maschinenöl sind gefährlich. Im Übrigen sei auf die bei den Chloratmühlen beschriebenen Vorsichtsmaßregeln verwiesen.

Couleru gibt noch folgende Übersicht über die Fabrikationskosten unter Zugrundelegung folgender Preise: Elektrische Energie: M. 80.— für 1 PS.-Jahr von 736 Watt. Kochsalz: M. 4.—, Chlorkalium: M. 21.—. Chlorammonium: M. 55.—, Kohlen: M. 3.— für 100 Kilo, Arbeitslohn: 30 Pfg. für die Stunde.

Für 100 kg Kaliumperchlorat:

| | | |
|------------------------------|-------|----|
| 60 kg Kochsalz zu 4 Pfg. | 2.40 | M. |
| 56 kg Chlorkalium zu 21 Pfg. | 11.76 | " |
| 60 PS -Tag zu 22 Pfg. | 18.20 | " |
| Arbeiterlöhne | 5. — | " |
| Kohlen | 2. — | " |
| Unterhaltungsspesen | 4. — | " |
| Verpackung | 2.64 | " |
| Gesamtunkosten | 3. — | " |
| | 44.— | M. |

Für 100 kg Ammoniumperchlorat:

| | | |
|--------------------------|-------|----|
| 60 kg Kochsalz zu 4 Pfg. | 2.40 | M. |
| 50 kg Salmiak zu 55 Pfg. | 27.50 | " |
| 70 PS.-Tag zu 22 Pfg. | 15.40 | " |
| Arbeiterlöhne | 7. — | " |
| Kohlen | 5. — | " |

| | | |
|---------------------|------|----|
| Unterhaltungsspesen | 7. — | " |
| Verpackung | 2.70 | " |
| Gesamtkosten | 5. — | " |
| | 72.— | M. |

Diese Preise sind mittlere; größere Anlagen werden selbstverständlich billiger arbeiten, während kleinere Fabriken 10 — 20 % Zuschlag werden.

Zum Schluß dieses Abschnittes sei noch ein Verfahren von Miolati zur Herstellung von Ammoniumperchlorat angegeben (D.R.P. 112682), das nicht von Natriumchlorat ausgeht, sondern von Calciumperchlorat.

Die Ausführung des Verfahrens zerfällt in zwei getrennte Operationen. In der ersten wird durch Einwirkung des elektrischen Stromes Chlorcalcium zu Calciumperchlorat oxydiert, in der zweiten die eingeengten Lösungen des so erhaltenen Calciumperchlorats mit konzentrierter Salmiaklösung umgesetzt. Nachdem die elektrolytische Umwandlung in Calciumperchlorat vollendet ist, wird die Lösung konzentriert und mit einer gesättigten warmen Lösung der zur Umsetzung nötigen Menge Chlorammonium behandelt (für 55 Tle. CaCl_2 , 54 Tle. NH_4Cl). Das Ammoniumperchlorat, welches sich beim Abkühlen abscheidet, wird von der Flüssigkeit getrennt und weiter gereinigt, die Mutterlauge, welche das Chlorcalcium enthält, wird durch Kalk von dem Ammoniak befreit und von neuem der Elektrolyse unterworfen.

Statt von Chlorcalcium kann man auch von Chlormagnesium ausgehen und das Magnesiumperchlorat umsetzen.

C. Gewinnung von Kaliumperchlorat aus rohem Chilesalpeter.

Sowohl in der Explosivstoffindustrie als in der Landwirtschaft verlangt man, daß der Natronsalpeter möglichst frei von Kaliumperchlorat ist; tatsächlich enthält aber die Salpetererde (Caliche) in manchen Bezirken Chiles, besonders in Toco, bis zu 4 % Kaliumperchlorat. Man bemühte sich nun in den chilenischen Oficinas, den Rohsalpeter von dieser Beimengung zu befreien und gelangte sogar dazu, das Kaliumperchlorat als einen neuen Ausfuhrartikel rein zu gewinnen; im Dezember 1897 wurde die erste Sendung (ca. 700 kg) Kaliumperchlorat nach Europa verschifft, im Jahre 1898 gelangten 14000, im Jahre 1899 schon 30000 und im folgenden Jahre über 88000 kg Perchlorat in Chile zur Versendung.

Nach Plagemann¹ und Semper und Michels² kann das Perchlorat nach dem Verfahren von Fölsch und Martin bis auf unschädliche Spuren aus dem Salpeter entfernt und isoliert werden; durch Umkristallisieren erhält man es als weißes Salz von 92 bis 96 % KClO_4 . Näheres ergibt sich aus nachstehender Patentschrift:

D.R.P. 125206 vom 1. Juni 1900. H. Fölsch & Co. in Hamburg. — Verfahren zum Reinigen des Chilesalpeters von Kaliumperchlorat. — Der Chilesalpeter enthält als hauptsächlichste Verunreinigung neben Chlornatrium auch Kaliumperchlorat. Gewöhnlich wird der Chilesalpeter so raffiniert, daß man denselben aus Natron-Salpetermutterlauge umkristallisiert und die letztere so lange benutzt, bis sie sich mit Chlornatrium gesättigt hat; das in nur geringen Prozenten vorhandene Chlornatrium gestattet wegen seiner leichten Löslichkeit eine mehrmalige Verwendung der Mutterlauge zum Umkristallisieren. Dagegen tritt die Sättigung der Mutterlauge mit dem in der Kälte sehr schwer löslichen Kaliumperchlorat schon häufig nach der ersten, sicher aber nach der zweiten Operation ein, so daß bei weiterer Benutzung perchlorathaltigen Rohmaterials und der mit Perchlorat gesättigten Mutterlauge der raffinierte Natronsalpeter wohl frei ist von Chlornatrium, dagegen nicht von Kaliumperchlorat. Die Gesamtmenge des im Chilesalpeter vorhandenen Kaliumperchlorats geht dann in den raffinierten Natronsalpeter über. Durch folgendes Verfahren wird nun der Chilesalpeter vom Kaliumperchlorat befreit und letzteres gewonnen:

Zum Umkristallisieren von je 1000 kg Chilesalpeter wird 1 cbm Mutterlauge verwendet, letztere wird aus den Kristallisierpfannen bei 20° C abgelassen. Sobald sich im raffinierten Salpeter Kaliumperchlorat nachweisen läßt, ist die bei 20° abgelaufene Mutterlauge mit Perchlorat gesättigt; ehe nun neue Mengen Rohsalpeter verarbeitet werden, wird die Mutterlauge auf folgende Weise vom Kaliumperchlorat befreit. Im zu verarbeitenden Chilesalpeter wird das Gewicht des Kaliumperchlorats bestimmt; auf gefundene je 10 kg Kaliumperchlorat wird 1 cbm der bei 20° C abgelassenen Mutterlauge auf 0° C abgekühlt. Die dadurch abgeschiedene Salzmenge besteht aus Natronsalpeter und Kaliumperchlorat, und zwar fallen aus 1 cbm 160 kg Salz aus: 150 kg Natriumnitrat und 10 kg Kaliumperchlorat. Die von diesem Salzgemenge getrennte Mutterlauge wird nun mit der eventuell restierenden vereinigt; in diesem Gemisch wird die gewogene Menge Chilesalpeter heiß aufgelöst und umkristallisiert. Die Lauge wird

¹ Der Chilesalpeter. Berlin 1905.

² Die Salpeterindustrie Chiles, Berlin 1904.

wieder bei 20° C abgelassen, der zu verarbeitende Salpeter untersucht und so fort, bis die Mutterlauge, mit Chlornatrium gesättigt, zum Eindampfen reif ist und durch neue Mutterlauge ersetzt werden muß. Die durch die Abkühlung erhaltene Salzmenge wird mit wenig kaltem Wasser gewaschen (160 kg mit etwa 200 Liter); während das Natriumnitrat vollständig in Lösung geht, löst sich nur wenig Kaliumperchlorat; der größere Teil des Perchlorats, etwa $\frac{2}{3}$, bleibt in Form eines feinen Mehles zurück, welches, mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, ein technisch reines Produkt ergibt. Die durch das Auflösen des Salzgemenges erhaltene Lauge wird gesammelt; sie ist gesättigt mit Natriumnitrat und Kaliumperchlorat, enthält dagegen nur geringe Mengen Chlornatrium und tritt an Stelle nicht mehr verwendbarer, mit Chlornatrium gesättigter Lauge, nachdem dem Perchlorat des Rohsalpeters entsprechend die nötigen Kubikmeter davon auf 0° C abgekühlt worden sind.

Beispiel: 10000kg Chilesalpeter mit 0,75 % Kaliumperchlorat sind zu raffinieren. Von den dazu nötigen 10 cbm Mutterlauge werden 7,5 cbm auf 0° C abgekühlt und dann nach Trennung von dem abgeschiedenen Salz mit den restierenden 2,5 cbm vereinigt und hierauf die 10000 kg Rohsalpeter damit umkristallisiert. Aus dem Salzgemenge, das durch die Abkühlung erhalten wird, erhält man etwa 1,5 cbm frischer Lauge und etwa 50 kg Kaliumperchlorat. Dieses Verfahren läßt sich leicht ausführen, es arbeitet rationell und billig.

Patentansprüche: 1. Verfahren zum Reinigen des Chilesalpeters von Kaliumperchlorat, dadurch gekennzeichnet, daß den von den Kristallisierpfannen abgeflossenen Mutterlauge von deren Wiederverwendung durch planmäßige starke Abkühlung eine berechnete, dem im Rohsalpeter vorhandenen Kaliumperchlorat entsprechende Menge Kaliumperchlorat entzogen wird.

2. Auflösung des durch 1. entstandenen Salzgemisches zwecks Gewinnung des Kaliumperchlorats und Herstellung frischer kochsalzfreier Lauge zum Ersatz von an Chlornatrium gesättigter, nicht mehr verwendbarer Lauge.

Ein anderes Verfahren, das hauptsächlich den Zweck verfolgt, reinen Natronsalpeter zu gewinnen, ist in nachfolgender Patentschrift beschrieben:

D.R.P. 165310 vom 19. Mai 1904. Dr. Ernst Eger in Harburg. — **Verfahren zur Herstellung von perchloratfreiem Natronsalpeter.** — Der Chilesalpeter des Handels besteht im Durchschnitt aus 90 bis 95% Natronsalpeter, 2 bis 5 % Kalisalpeter, bis zu 1 % Kaliumperchlorat, 0,5% Unlöslichem, 2 bis 3% Wasser und Spuren von Jodiden, Jodaten usw. Die übliche Raffination des Chilesalpeters besteht darin, daß man ihn mit Laugen von früheren Operationen und heißem Wasser und Dampf bis zu einer Konzentration von 50° Bé aufkocht, die erhaltene Lauge heiß filtriert und in die Kristallisationsgefäße laufen läßt. Beim Abkühlen scheidet sich Natronsalpeter mit dem größten Teil von Kalisalpeter und Kaliumperchlorat aus, während die leicht löslichen Salze in der Mutterlauge verbleiben; letztere wird so lange zu neuen Auflösungen verwendet, bis sie mit den leicht löslichen Salzen gesättigt ist.

Nach vorliegender Erfindung erhält man einen von Kalisalpeter und Kaliumperchlorat freien Natronsalpeter, wenn man den Chilesalpeter in folgender Weise behandelt. Man stellt durch Analyse den Gehalt an Kalinitrat plus Kaliumperchlorat fest; er betrage *a* Prozent. Der Chilesalpeter wird fein gemahlen und in einen eisernen Behälter gebracht, wie sie als Kristallisationsgefäße üblich sind. Das Mahlgut wird mit wenig kaltem Wasser (10 bis 15° C) angerührt und unter fortwährendem Umrühren allmählich so viel kaltes Wasser zugesetzt, daß auf je 100 kg des angewandten Chilesalpeters (100 — 3*a*) kg Wasser kommen. Anfangs sinkt die Temperatur auf unter 0° und steigt dann allmählich wieder. Durch diese Art des

allmählichen Einwirkens von kaltem Wasser auf den fein gemahlenden Chilesalpeter wird bewirkt, daß eine gesättigte Natronsalpeterlauge bei einer niedrigen Temperatur erreicht wird, so daß weder Kalisalpeter noch Kaliumperchlorat mit in Lösung gehen. Die Zuführung des kalten Wassers muß allmählich geschehen, damit die erhaltene Natronsalpeterlauge bei jedem ferneren Wasserzusatz nur wenig verdünnt wird und auf diese Weise jedesmal noch etwas Natronsalpeter, aber keinen Kalisalpeter und Kaliumperchlorat aufnimmt. Versuche haben ergeben, daß man die günstigsten Ergebnisse durch einen Zusatz von (100 — 3a) kg Wasser erzielt; durch einen geringeren Zusatz von Wasser würde nicht genügend Natronsalpeter gelöst, was unvorteilhaft ist, dagegen durch einen höheren Zusatz von Wasser bereits Spuren von Kaliumnitrat und Kaliumperchlorat in Lösung gebracht. Die Lauge wird abgehebert, filtriert und verdunstet.

Chemische Untersuchung- und Eigenschaften der Perchlorate.

A. Chemische Untersuchung.

Zur quantitativen Bestimmung führt man die Perchlorate in Chloride über und wägt das Chlorsilber, bzw. titriert das Chlor-Ion nach Volhard. Da aber Perchlorate weder durch schweflige Säure, Natriumamalgam, Ferrosulfat oder Zinkstaub, noch durch wiederholtes Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure reduziert werden, so sind hierfür spezielle Methoden ausgearbeitet worden.

1. Von Treadwell und Blangey. Dreimaliges Abrauchen mit je der dreifachen Menge Salmiak in einem alten Platintiegel (der angegriffen wird) oder in einem Porzellantiegel nach Zusatz von 1 ccm Platinchlorwasserstoffsäure.

2. Von Dittrich und Bollenbach (Ber. 1905, S. 751). Man reduziert mit Kalium- oder Natriumnitrit nach der Gleichung $\text{KClO}_4 + 4 \text{KNO}_2 = \text{KCl} + \text{KNO}_3$.

Man gibt in einen größeren Platin- oder auch Nickeltiegel erst eine Schicht gepulverten, reinen, chlorfreien Natriumnitrits und auf dessen Mitte die abgewogene, zu untersuchende Substanz, indem man sorgfältigst vermeidet, etwas davon an die Tiegelwandungen zu bringen, da sonst leicht durch kleine Explosionen Verluste entstehen können. Zum Schluß überschichtet man alles mit weiterem Nitrit — im ganzen verwendet man etwa 6 g KNO_2 — und erwärmt den Tiegel anfangs gelinde. Wenn alles geschmolzen ist, erhält man die Masse bei möglichst niedriger Temperatur etwa eine halbe Stunde im Fluß und laugt nach dem Erkalten die Schmelze mit warmem Wasser aus. Zur Lösung fügt man Silbernitrat, säuert mit Salpetersäure gut an und verjagt die reichlich entweichende salpetrige Säure durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Das ungelöst bleibende Chlorsilber wird in der üblichen Weise bestimmt.

3. Von V. Rothmund (Ztschr. anorg. Chem. 1909, S. 108). Man reduziert mit schwefelsaurer Lösung von dreiwertigem Titan (oder auch Vanadin oder Molybdän) und titriert dann das Chlor nach Volhard.

Man stellt nach Diethelm und Foerster (Ztschr. phys. Chem, 62, 132) eine Lösung von Titansulfat her, die ungefähr $\frac{1}{2}$ Mol. Titan und 2 Mol. Schwefelsäure im Liter enthält; von dieser Lösung werden für 0,1386 g Kaliumperchlorat 80 ccm, d. i. etwa das Doppelte der theoretischen Menge, und 4 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt, hierauf wird eine Stunde in einem mit Kühler versehenen Erlenmeyerkolben unter Durchleiten von Kohlensäure gekocht, nach dem Abkühlen das überschüssige Titansalz mit Kaliumpermanganat oxydiert und schließlich das Chlor nach Volhard titriert. — Aus der verbrauchten Titansesquisulfatlösung kann man (nach Stähler) nicht auf den Gehalt an Perchlorat schließen, weil dreiwertiges Titan sich schon durch kochendes Wasser zu vierwertigem oxydiert, so daß durch Zurücktiteren des unveränderten Titansesquisulfats zu hohe Werte erhalten werden.

Sind neben Perchloraten auch Chlorate vorhanden, so werden letztere bei vorgenannten Reduktionsmethoden mit bestimmt; man hat dann die Summe von

Chlorat und Perchlorat. In einer anderen Portion bestimmt man dann mit einem nur das Chlorat angreifenden Reduktionsmittel den Chlorgehalt; die Differenz beider Analysen ergibt das Perchlorat.

Über die quantitative Bestimmung von geringen Perchloratbeimengungen im Schwarzpulver siehe: Bericht über den 5. Kongreß für angewandte Chemie, Bd. II. (Berlin 1904), Vortrag von Lenze (S. 396 und 397). sowie Literaturangaben, S. 415, wovon speziell auf die französ. Verordnung (Mem. Poudr. Salp. Bd. XI. S. 63—67) hingewiesen sei.

B. Eigenschaften der Perchlorate.

I. Kaliumperchlorat. Wasserhelle rhombische Säulen; kein Kristallwasser, doch enthalten die Kristalle eine kleine Menge Wasser eingeschlossen; spez. Gew. 2,54. Das Salz ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich (1,667 Tle. in 100 Tln. Wasser), was seine Abscheidung und Trennung sehr erleichtert; in heißem Wasser ist es bedeutend löslicher (18,18 Tle. in 100 Tln. Wasser), so daß man das Salz aus Wasser Umkristallisieren kann; in Alkohol ist es unlöslich. Kaliumperchlorat enthält 46 % Sauerstoff, während das Chlorat nur 39 % enthält.

Reines Kaliumperchlorat zersetzt sich (nach Scobai) bei 390°, 395° und 411° nicht merklich; bei höheren Temperaturen zerfällt es in KCl und Sauerstoff; bei etwa 420° scheint sich ein Gleichgewichtszustand zwischen $KClO_4$, $KClO_3$ und KCl einzustellen.

II. Ammoniumperchlorat. Durchsichtige rhombische Prismen, isomorph mit Kaliumchlorat; spez. Gew. 1,89. In der Kälte lösen 100 Tle. Wasser 20 Tle. Salz, in der Hitze ist es noch leichter löslich; in Alkohol ist das Salz wenig löslich. Das Salz ist neutral, gibt aber in wäßriger Lösung Ammoniak ab und wird sauer; Eindampfen und Kristallisieren der Lösungen geschieht am besten in Steinzeug oder emailliertem Gußeisen.

Girard und Laroche¹ haben die Temperatur bestimmt, bei welcher das Ammonperchlorat zu zerfallen beginnt. Die ersten Versuchsreihen ergaben, daß das Ammonperchlorat, als feines Pulver erhitzt, im Verlauf von 2 Monaten keinen nennenswerten Verlust erleidet, wenn man es in einer nicht erneuerten Atmosphäre konstant auf einer Temperatur von 100° hält; daß dasselbe Perchlorat, wenn man es weitere 47 Tage lang in einer durch einen Luftstrom von 30° — der mit einer Geschwindigkeit von 60 Litern in der Stunde fließt — erneuerten Atmosphäre erhitzt, keine Spur von Zersetzung zeigt, wenn das Salz sich in einem Räume von konstanter Temperatur (100° oder 125°) befand. — In einer weiteren Versuchsreihe wurde Ammonperchlorat, das vorher 109 Tage lang einer Temperatur von 100/125° unterworfen worden war, ohne an Gewicht zu verlieren, in einen auf 145—150° erhitzten Raum gebracht. Nach zehn Tagen betrug der Gewichtsverlust bei drei Proben: 34,5 % bzw. 24,8 % bzw. 33,5 %, im Mittel 31 %; die Substanz hat ihr Aussehen verändert und riecht nach Chlor; der Luft ausgesetzt läßt die Masse noch mehrere Tage Gase ausströmen, die entweder vorher okkludiert

¹ Moniteur scient. Avril 1909.

waren oder von dem Weitergang der Zersetzung herrühren. Erhitzt man weiter auf 145 bis 150°, so geht die Zersetzung in regelmäßiger Weise weiter.

Bei weiteren Versuchen wurde Ammonperchlorat, das nicht vorerwärmt worden war, auf 145—150° erhitzt; während der ersten 30 Stunden war der Gewichtsverlust = Null, nach sechs Tagen jedoch hatte das Salz 30 % seines Gewichts verloren. Der Rückstand wurde analysiert; er enthielt kein Chlorid und bestand aus ganz reinem Perchlorat. Daraus ergibt sich, daß Ammonperchlorat, welches bei einer längere Zeit konstant gehaltenen Temperatur von 125° nicht dissoziiert, bei 145—150° allmählich an Gewicht verliert; der Eintritt der Zersetzung erfolgt ganz plötzlich nach 30stündigem Erhitzen; in diesem Moment ändert das Salz sein Aussehen, es wird an der Oberfläche mehlig und die Masse wird porös; doch ist die noch nicht dissoziierte Masse reines Perchlorat wie beim Beginn des Versuchs.

Die durch das Erwärmen auf 145 — 150° hervorgerufene Dissoziation scheint nach der Gleichung

$\text{ClO}_4\text{NH}_4 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{Cl} + \text{N}$ vor sich zu gehen, wie qualitativ nachgewiesen wurde.

Es wurden nun — bei 150° — Versuche unter verschiedenen Bedingungen angestellt, indem man das Ammonperchlorat in Glasschalen brachte die 1. nicht bedeckt; 2. mit einem Uhrglas, das mit kleinen Löchern versehen war, bedeckt; 3. mit durchlöchertertem Papier bedeckt und 4. mit einem ganzen Uhrglas bedeckt waren. Nach 88 Stunden hatte das Perchlorat verloren (in je zwei Versuchen):

| | | | | |
|-----|----|---------|------|---------|
| bei | 1. | 45,18 % | bzw. | 44,53 % |
| " | 2. | 47,62 % | " | 46,26 % |
| " | 3. | 48,08 % | " | 46,14 % |
| " | 4. | 52,58 % | " | 47,89 % |

Am lebhaftesten erfolgte die Zersetzung offenbar in Gefäß Nr. 4, weil die entwickelten Gase hier nicht entweichen können und zersetzungsbeschleunigend wirken. — Bei 180° ist die Zersetzung etwas lebhafter. — Bei 125° trat noch keine Zersetzung ein, dagegen findet schon bei 185° eine — außerordentlich langsame — Zersetzung statt, die so gering ist, daß erst nach fünftägigem fortgesetzten Erhitzen ihre Wirkung ersichtlich wird, durch Gewichtsverlust; der Rückstand behält seine ursprüngliche Zusammensetzung.

Weitere Versuche wurden bei 150° mit verschieden stark komprimiertem Ammonperchlorat angestellt; war die Kompression durch Druck von 400 kg auf den Quadratcentimeter erfolgt, so verlor das Salz in 8 Tagen 12,80%, in 20 Tagen 40%; bei einem Druck von 600 kg betrug der Verlust 11,46% bzw. 40%; bei einem Druck von 2400 kg in 8 Tagen nur 3,54%, in 20 Tagen 37%. Durch starken Druck wird also die Zersetzung verzögert; haben die Gase einmal ihren Weg durch die Masse gefunden und letztere porös gemacht, so tritt bald der gleiche Gewichtsverlust ein.