

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige

Sulfat, Salzsäure, Leblancverfahren

Lunge, Georg

Braunschweig, 1894

Erstes Kapitel. Eigenschaften und natürliches Vorkommen der
Ausgangsmaterialien und Producte der Sodafabrikation

Erstes Capitel.

Eigenschaften und natürliches Vorkommen der Ausgangsmaterialien und Producte der Sodafabrikation.

Wir behandeln in diesem Capitel von den in der Natur vorkommenden Ausgangsmaterialien der Sodafabrikation nur das Chlornatrium, das sowohl als chemisches Individuum, wie auch als Rohstoff und künstliches Erzeugniß Interesse für uns hat. Kalkstein und Kohle werden erst in einem späteren Capitel besprochen werden, da bei ihnen nur die für das Leblanc-Verfahren wichtigen Eigenschaften dieser Rohstoffe zu erwähnen sind.

Von den Endproducten behandeln wir hier das Sulfat, die Salzsäure, die Carbonate des Natrons, das Natriumhydrat und das Thiofsulfat als chemisch reine Körper, während die Besprechung der Handelsqualitäten erst am Schlusse der Beschreibung ihrer Fabrikation erfolgen wird.

I. Chlornatrium (Kochsalz).

Formel: NaCl . Es besteht aus 23,06 Natrium (39,410 Proc.) und 35,453 Chlor (60,590 Proc.). Es ist ein farbloser, durchsichtiger und glasglänzender Körper, und kommt als Steinsalz in großen Blöcken von diesen Eigenschaften vor; gewöhnlich ist es aber durch Unregelmäßigkeiten der Structur oder Kleinheit der Krystalle weiß, durchscheinend oder ganz undurchsichtig. Härte 2,5; specifisches Gewicht krystallisirt 2,162 bei 16°, nach dem Schmelzen 2,125 bis 2,150.

Das wasserfreie Chlornatrium krystallisirt im regulären System, fast immer in Würfeln. Bei Temperaturen über 0° krystallisirt das Salz im wasserfreien Zustande; die Krystalle schließen jedoch bei schneller Bildung ein wenig Mutterlauge ein, was beim Erhitzen ein „Verknistern“ durch Zerspaltung der Krystalle unter Herumschleudern von kleinen Splitterchen bewirkt. Unter -10° scheidet sich aus gesättigter Kochsalzlösung ein Hydrat von der Formel $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Form von sechsseitigen Tafeln oder Säulen aus, die schon wenig über

— 10° wieder in ein Häufwerk von wasserfreien Würfeln und gefättigter Mutterlauge zerfallen. Bei — 23° krystallisirt eine nadelige Masse von NaCl, 10 H₂O aus. Auch aus heißer salzsaurer Lösung soll nach Bevan das Chlornatrium mit 5,48 Proc. Wasser auskrystallisiren.

Das Chlornatrium schmilzt nach Carnelly (J. Chem. Soc. 1878, p. 280) bei 772°; nach den (jedenfalls zuverlässigeren) Bestimmungen von Victor Meyer und Kiddle (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, S. 2447) aber bei 851°. Bei höherer Temperatur verdampft es, besonders stark (schon in der Rothgluth) in einem Strome von Luft oder Wasserdampf; auch ohne dies bei Weißgluth in dicken Nebeln.

Das Kochsalz absorbirt die Wärmestrahlen gar nicht; reines Steinsalz läßt 92 Proc. derselben durch, während 8 Proc. an den Grenzflächen absorbirt werden. Es ist selbst in ganz reinem Zustande nach Stas etwas hygroskopisch.

Löslichkeitsverhältnisse. Chlornatrium ist in warmem Wasser nur unbedeutend löslicher als in kaltem; Näheres in den unten folgenden Tabellen. Nach Bischof verändert es seine Löslichkeit durch Druck selbst bei 40 Atmosphären nicht. In absolutem Alkohol ist es so gut wie unlöslich. 100 Thle. Alkohol von 95,5 Proc. lösen nach Wagner 0,172 Thle. NaCl; 100 Thle. Alkohol von 75 Proc. bei 15° 0,7 Thle., bei 71,5° aber 1,03 Thle. NaCl. In Glycerin ist es löslich.

Beim Auflösen von 36 Thln. Kochsalz in 100 Thln. Wasser sinkt die Temperatur von 12,6° auf 10,1°; beim Vermischen von 36 Thln. Kochsalz mit 100 Thln. Schnee von — 1° fällt die Temperatur auf — 21,3°.

Für die Löslichkeit in Wasser berechnete Kopp aus Gay-Lussac's Versuchen folgende Formel. 100 Thle. Wasser lösen bei der Temperatur t an Kochsalz:

$$35,48 + 0,024748t - 0,00011t^2 + 0,0000026555t^3.$$

Nach Poggiale (mit dessen Versuchen diejenigen von Gay-Lussac sehr nahe übereinstimmen) lösen 100 Thle. Wasser

bei — 15°	32,73 Thle. NaCl.	bei 40°	36,64 Thle. NaCl.
„ — 10°	33,49 „ „	„ 60°	37,25 „ „
„ — 5°	34,22 „ „	„ 70°	37,88 „ „
„ 0°	35,52 „ „	„ 80°	38,22 „ „
„ 5°	35,63 „ „	„ 90°	38,87 „ „
„ 9°	35,74 „ „	„ 100°	39,61 „ „
„ 14°	35,87 „ „	„ 109,7°	40,35 „ „
„ 25°	36,13 „ „		

Nach Karsten enthält gesättigte Kochsalzlösung:

bei — 14°	26,3 Thle. NaCl.	bei 15,3°	26,8 Thle. NaCl.
„ — 7,3°	26,4 „ „	„ 20,3°	26,9 „ „
„ — 1,1°	26,5 „ „	„ 25,0°	27,0 „ „
„ + 4,7°	26,6 „ „	„ 29,6°	27,1 „ „
„ 10,1°	26,7 „ „	„ 34,0°	27,2 „ „

bei 38,3° 27,3 Thle. NaCl.	bei 78,4° 28,4 Thle. NaCl.
„ 42,4° 27,4 „ „	„ 81,7° 28,5 „ „
„ 46,4° 27,5 „ „	„ 84,9° 28,6 „ „
„ 50,3° 27,6 „ „	„ 88,0° 28,7 „ „
„ 54,1° 27,7 „ „	„ 91,0° 28,8 „ „
„ 57,8° 27,8 „ „	„ 93,9° 28,9 „ „
„ 61,4° 27,9 „ „	„ 96,7° 29,0 „ „
„ 64,9° 28,0 „ „	„ 99,5° 29,1 „ „
„ 68,3° 28,1 „ „	„ 102,3° 29,2 „ „
„ 71,7° 28,2 „ „	„ 105,1° 29,3 „ „
„ 75,1° 28,3 „ „	„ 107,9° 29,4 „ „

Gesättigte Kochsalzlösung siedet nach Karsten unter einfachem Atmosphärendruck bei 109° und enthält 29,4 bis 29,5 Proc. NaCl.

Specifische Gewichte von Kochsalzlösungen.

Proc. Na Cl.	Spec. Gew. bei	Spec. Gew. bei 20° (Schiff)	Proc. Na Cl.	Spec. Gew. bei	Spec. Gew. bei 20° (Schiff)
	15° 15° (Berlach)			15° 15° (Berlach)	
1	1,00725	1,0066	15	1,11146	1,1090
2	1,01450	1,0133	16	1,11938	1,1168
3	1,02174	1,0201	17	1,12730	1,1247
4	1,02899	1,0270	18	1,13523	1,1327
5	1,03624	1,0340	19	1,14315	1,1408
6	1,04366	1,0411	20	1,15107	1,1490
7	1,05108	1,0483	21	1,15931	1,1572
8	1,05851	1,0556	22	1,16755	1,1655
9	1,06593	1,0630	23	1,17580	1,1738
10	1,07335	1,0705	24	1,18404	1,1822
11	1,08097	1,0781	25	1,19228	1,1906
12	1,08859	1,0857	26	1,20098	1,1900
13	1,09622	1,0934	26,4	1,20433	—
14	1,10384	1,1012	27	—	1,2075

Die Gegenwart fremder Salze erhöht meist die Löslichkeit des Chlornatriums, besonders beim Erhitzen; doch nicht diejenige anderer Chloride. So ist es z. B. in concentrirter Chlormagnesiumlösung kaum löslich; ebenso fällen Chlorammonium, Chlorcalcium, Natriumnitrat das Chlornatrium aus dessen concentrirten Lösungen. Auch in Salzsäure ist dieses weniger löslich als in Wasser, und wird aus seiner wässrigen Lösung durch einen Strom von HCl fast vollständig ausgefällt. Seine Löslichkeit nimmt mit steigendem Säuregehalt ab (Ditte, Compt. rend. 1881, p. 156).

Gefrierpunkte von Kochsalzlösungen nach Karsten (abgekürzt):

NaCl Proc.	Gefrier- punkt	NaCl Proc.	Gefrier- punkt
1	— 0,76 ⁰	14	— 10,29 ⁰
2	— 1,52 ⁰	15	— 10,99 ⁰
3	— 2,28 ⁰	16	— 11,69 ⁰
4	— 3,03 ⁰	17	— 12,39 ⁰
5	— 3,78 ⁰	18	— 13,07 ⁰
6	— 4,52 ⁰	19	— 13,76 ⁰
7	— 5,26 ⁰	20	— 14,44 ⁰
8	— 5,99 ⁰	21	— 15,11 ⁰
9	— 6,72 ⁰	22	— 15,78 ⁰
10	— 7,44 ⁰	23	— 16,45 ⁰
11	— 8,16 ⁰	24	— 17,11 ⁰
12	— 8,88 ⁰	25	— 17,77 ⁰
13	— 9,59 ⁰	26	— 18,42 ⁰

Nach Rüdorff erniedrigt jedes Procent NaCl den Gefrierpunkt des Wassers um 0,600⁰, bis zum Procentgehalte von 16 Proc.; darüber jedes Procent NaCl, 2 H₂O um 0,341⁰. (Dies stimmt nicht mit der Tabelle von Karsten.)

Aus Bischof's Beobachtungen berechnet Karsten folgende Verhältniszahlen für die Verdunstung von Kochsalzlösungen gegenüber reinem Wasser bei Temperaturen von 7,5 bis 90⁰, die für jede Temperatur innerhalb dieser Grenzen die gleichen sein sollen. Wenn aus reinem Wasser in einer bestimmten Zeit das Volum 1 abdunstet, so beträgt unter völlig gleichen Umständen die Verdunstung

aus 5 proc. Kochsalzlösung ein Volum von 0,8768
„ 10 „ „ „ „ „ 0,7780
„ 15 „ „ „ „ „ 0,7044
„ 20 „ „ „ „ „ 0,6583
„ 25 „ „ „ „ „ 0,6429

(Die experimentellen Unterlagen für diese Tabelle sind kaum ganz genügend sicher; es wäre eine genauere Untersuchung dieses für die Salimentchnik sehr wichtigen Verhaltens sehr erwünscht.)

Siedepunkte der Kochsalzlösungen nach Karsten bei 766 mm Druck:

NaCl Proc.	Siede- punkt	NaCl Proc.	Siede- punkt	NaCl Proc.	Siede- punkt
1	100,21 ⁰	11	102,66 ⁰	21	105,81 ⁰
2	100,42 ⁰	12	102,94 ⁰	22	106,16 ⁰
3	100,64 ⁰	13	103,23 ⁰	23	106,52 ⁰
4	100,87 ⁰	14	103,53 ⁰	24	106,89 ⁰
5	101,10 ⁰	15	103,83 ⁰	25	107,27 ⁰
6	101,34 ⁰	16	104,14 ⁰	26	107,65 ⁰
7	101,59 ⁰	17	104,46 ⁰	27	108,04 ⁰
8	101,85 ⁰	18	104,79 ⁰	28	108,43 ⁰
9	102,11 ⁰	19	105,12 ⁰	29	108,83 ⁰
10	102,38 ⁰	20	105,46 ⁰	29,4	108,99 ⁰

Wärmecapacität und Wärmeleitung von Kochsalzlösungen nach Karsten (Werthe nur annähernd richtig):

NaCl Proc.	Wärme- capacität	Wärme- leitungsv ermög en
1	1	1
5	0,9707	1,0302
10	0,9408	1,0629
15	0,9102	1,0987
20	0,8784	1,1384
25	0,8453	1,1830

Die Contraction bei der Bildung einer gesättigten (26,4 proc.) Kochsalzlösung verringert nach H. Schiff 100 Volum Wasser + NaCl auf 96,9 Volum der Lösung.

Die Bildungswärme eines Molecöls (58,5 g) NaCl aus Na und Cl ist im festen Zustande = + 97,3, im gelösten = + 96,2 W.=E. Die Neutralisationswärme von 40 g NaOH mit 36,5 g HCl in Gegenwart von 400 Molecölen Wasser ist + 13,745 W.=E. Die Lösungswärme von 1 Mol. NaCl in 200 Mol. Wasser ist = - 1,18 W.=E.

Zersezungen. Ueberhitzter Wasserdampf zerlegt (trotz vieler Patente!) das Kochsalz in höchst unbedeutendem Grade. Schwefelwasserstoff im Ueberschusse verwandelt bis 15 Proc. NaCl in Na_2S , noch mehr in Gegenwart von Wasserdampf. Auch Kohlensäure macht aus Kochsalz nach H. Müller ein wenig HCl frei. Bei mehrmaligem Abdampfen mit Salpetersäure oder Oxalsäure geht es vollständig in Nitrat bezw. Oxalat über. Die Wirkung der Schwefelsäure auf NaCl wird später ausführlich besprochen werden.

Feuchtes Kochsalz, gemengt mit Kalk, giebt an der Luft Efflorescenzen von Natriumcarbonat. Mit Bleioxyd zerlegt es sich in Natrium und Chlorblei (Scheele).

Vorkommen des Chlornatriums in der Natur.

Das Kochsalz ist das weitaus am häufigsten und in größter Menge vorkommende lösliche Alkalisalz. Es findet sich in vier Hauptformen vor: aufgelöst im Meerwasser, dann in Salzseen und Salzsteppen, ferner als Steinsalz, Salzthon u. dgl. und endlich als Salzquellen (Soolen), welche letztere entweder natürliche oder künstlich erhaltene sind. Wir können hier die Gewinnung des Kochsalzes in allen diesen verschiedenen Formen nicht ausführlich behandeln und beschränken uns auf einige kurze Notizen und eine Reihe von Analysen.

Im Meerwasser macht das Kochsalz etwa vier Fünftel aller festen Bestandtheile aus; seine absolute Menge beträgt im offenen Ocean zwischen 28 und 36 g im Liter, meist nur 33 g, doch in der Ostsee nur 4,8, im Schwarzen Meere 15,9 g. An vielen Orten, jedoch nur in wärmerem Klima, wird aus dem Meerwasser durch freiwillige Verdunstung an der Luft Seesalz gewonnen, namentlich in Frankreich, Italien, Spanien, Oesterreich (am Adriatischen Meere), Südrußland (Krim) u. s. w.

Die Gewinnung des Salzes aus dem Meerwasser ist eine principiell sehr einfache Sache, wird aber dadurch erheblich erschwert und zu einer Kunst gemacht, daß man enorm große Wassermengen auf verhältnißmäßig noch viel größeren Oberflächen zu behandeln hat, und ferner dadurch, daß es gilt, das Chlornatrium möglichst frei von den Mutterlaugensalzen zu erhalten. Ausnahmsweise erstreckt sich die Arbeit auch auf Verwerthung der letzteren auf Bittersalz, Glaubersalz, Chlorkalium, Chlormagnesium zc. Ich verweise in Bezug auf die Meeressalinenindustrie besonders auf die von Naville herrührende Beschreibung in der französischen Ausgabe dieses Werkes (Lunge & Naville, *Traité de la fabrication de la soude*, t. II, p. 27—46); ferner auf meine Beschreibung der Meeressaline Giraud-en-Camargne (*Chem. Ind.* 1883, S. 225), in der die weitaus vollkommenste Ausbeutung auf Nebenproducte stattfindet. Hier seien nur die Analysen einer Anzahl von Seesalzen mitgetheilt.

Analysen von Seesalz (aus Stohmann=Kerl 5, 70).

Nr.	NaCl	MgSO ₄	MgCl ₂	CaSO ₄	Na ₂ SO ₄	Unlöslich	H ₂ O
1	95,91	—	0,46	0,49	0,40	0,16	2,58
2	96,35	—	0,50	0,45	0,51	0,07	2,12
3	95,19	1,69	—	0,56	—	—	2,45
4	89,19	6,20	—	0,81	—	0,20	3,60
5	80,09	7,27	—	3,57	—	0,20	8,36
6	91,14	3,54	0,70	0,33	—	—	4,20
7	93,17	3,50	1,10	1,50	—	0,20	—
8	98,80	0,50	0,50	0,10	—	0,10	—
9	93,55	1,75	2,80	1,50	—	0,40	—
10	96,50	0,25	0,32	0,88	—	0,10	1,95
11	95,86	0,35	0,24	1,30	—	0,15	2,10
12	92,46	0,66	0,55	2,28	—	0,95	3,10
13	96,42	0,42	0,20	1,95	—	1,00	—
14	97,20	0,50	0,40	1,20	—	0,70	—
15	95,11	1,30	0,23	0,90	—	0,10	2,35
16	87,97	0,50	1,58	1,65	—	0,80	7,50

1. Salz von S. Felice bei Venedig nach Schrötter und Pohl; 2. von Trapani, Sicilien, nach Denzelben; 3. von St. Ubes in Portugal, 1. Qualität nach Verthier; 4. desgl., 2. Qualität; 5. desgl., 3. Qualität; 6. von Figueras, Portugal, nach Denzelben; 7. von Lymington, nach Henry; 8. desgl., „cat-salt“; 9. schottisches Seesalz nach Henry; 10. bis 12. von St. Ubes nach Karsten; 13. und 14. von Oléron und Marennes (Charente inférieure); 15. gewöhnliches Salz des Languedoc und der Bretagne; 16. graues Salz von der Bretagne.

Specielles Interesse, als aus der Großpraxis entnommen, haben noch die Analysen des Salzes der Salins du Midi, aus dem Etang de Verre, von Naville (Lunge & Naville, t. II. p. 46).

	1. Qualität (Speisefalz)	2. Qualität (Fabrikfalz)	3. Qualität (zum Einfalzen)
CaSO ₄	1,115	0,621	0,440
MgSO ₄	0,221	0,506	0,612
KCl	—	Spuren	0,122
MgCl ₂	0,100	0,377	1,300
Unlöslich	0,050	0,030	0,050
Wasser	1,400	4,201	5,758
NaCl	97,100	94,212	91,217
Zusammen	99,986	99,947	99,499

Als Steinsalz kommt das Chlornatrium in allen geologischen Formationen vor, am häufigsten jedoch im Zechstein, Trias, Jura und Kreide. Von den bekanntesten Lagern gehören an: dem Zechstein das große Lager in Staßfurt; dem bunten Sandstein viele deutsche und die meisten englischen Soolen; dem Muschelkalk die meisten süddeutschen und österreichischen Lager, u. a. Friedrichshall und Schwäbisch-Hall in Württemberg, die Lager im Salzkammergut, die bayerischen in Berchtesgaden, Reichenhall u. s. w., eine Menge von Lagern in Hannover; im Keuper die lothringischen Salzwerte (Dieuze, Vic, Nancy); die Nummulitenformation giebt den 95 m hohen Salzberg in Cardona in Spanien, die Lager in Kleinasien u. s. w.; das Tertiärgebirge giebt die großen Lager zu beiden Seiten der Karpathen, hauptsächlich bei Wieliczka in Galizien und in der Marmaros in Ungarn, sowie auch diejenigen im russischen Tieflande (siehe nebenstehende Tabelle).

1. Von Vic (Berthier); 2. nach Dufresnoy; 3. von Cheshire (Henry); 4. von Erfurt (Söchting); 5. aus Catalonien (Derjelbe); 6. von Sosnica bei Gleiwitz (Sonnenschein); 7. bis 9. von Wilhelmsglück bei Schwäbisch-Hall (Fehling); 10. von Staßfurt (Derjelbe); 11. weißes Steinsalz von Wieliczka (G. Vichof); 12. dito von Berchtesgaden (Derjelbe); 13. gelbes Steinsalz von Berchtesgaden (Derjelbe); 14. von Hall in Tyrol (Derjelbe); 15. Knisterfalz von Hallstadt (Derjelbe); 16. von Schwäbisch-Hall (Derjelbe); 17. von Staßfurt (Heine und Grund); 18. von Norwich (Dufresnoy); 19. von Staßfurt (Rammelsberg); 20. ebendaher (Schöne); 21. ebendaher (Benemann); 22. ebendaher (Scholz); 23. ebendaher (Tieftrunk); 24. von Saltville bei Abington in Nordamerika (Stieren); 25. von Dieuze (Scheurer-Kestner).

Analysen von Steinjalz (aus Strohmänn-Perl 5, 27).

Nr.	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	Na ₂ SO ₄	CaSO ₄	Fe ₂ O ₃	Bitumen und Thon	Unlöslich	CaCO ₃	MgCO ₃	MgSO ₄	KCl
1	97,8	—	—	—	0,3	—	1,9	—	—	—	—	—
2	98,32	0,18	0,21	—	0,62	—	—	0,31	—	—	—	—
3	98,3	0,05	—	—	0,65	—	—	1,00	—	—	—	—
4	98,04	0,06	0,41	—	1,49	—	—	—	—	—	—	—
5	98,55	0,01	0,99	—	0,44	—	—	—	—	—	—	—
6	99,03	—	—	—	—	—	—	0,97	—	—	—	—
7	99,97	—	—	—	0,02	—	0,01	—	—	—	—	—
8	98,36	—	—	0,03	0,55	—	0,58	—	0,52	0,13	—	—
9	98,81	—	0,02	—	0,11	—	0,80	—	0,16	0,15	—	—
10	90,98	—	—	—	—	—	—	—	—	9,02	—	—
11	100,00	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	99,85	0,15	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	99,92	0,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	99,43	0,12	0,25	—	0,20	—	—	—	—	—	—	—
15	98,14	—	—	—	1,86	—	—	—	—	—	—	—
16	99,63	—	0,28	—	—	—	—	—	—	—	—	0,09
17	25,09 bis 94,07	0 bis 5,02	—	0 bis 1,57	0,89 bis 7,04	—	0 bis 1,12	0 bis 2,23	—	—	0 bis 42,07	—
18	98,3	0,2	0,2	—	0,02	—	0,31	—	—	Spur 0,30	0,23	—
19	97,55	—	—	0,43	1,01	—	0,48	—	—	—	0,23	—
20	99,73	Spur	Spur	—	0,27	—	—	—	—	—	—	—
21	98,42	0,24	0,53	—	0,99	—	—	—	—	—	—	—
22	98,12	0,24	0,04	—	0,35	—	—	—	—	—	—	—
23	64,75	0,23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35,02
24	90,55	—	—	—	0,45	—	—	9	—	—	—	—
25	93,12	—	—	—	2,73	—	—	2,09	0,62	Spur 1,46	—	—

Es folgen noch einige weitere Steinsalz-Analysen.

	Frankreich			Algerien		Spanien
	Barangé-ville	Vic halbgrau	Vic grau	Uled-Kebadd	Kobbah	Cardona
NaCl	93,84	97,80	90,30	95,84	72,16	97,87
MgCl ₂	0,09	—	—	0,53	5,57	0,14
CaCl ₂	0,05	—	5,00	0,90	1,65	0,14
MgSO ₄	—	—	—	—	2,06	—
CaSO ₄	3,07	0,30	—	—	10,72	0,88
K ₂ SO ₄	—	—	2,00	—	—	—
CaCO ₃	—	—	—	—	3,71	—
MgCO ₃	—	—	—	—	2,89	—
Thon	—	1,90	—	—	—	—
SiO ₂	—	—	—	0,33	—	—
Unlösliches	2,74	—	—	—	1,74	0,85
Wasser	0,20	—	0,70	2,40	—	0,12

Analysen von Staßfurter Salz (aus Pfeiffer, Kali-Industrie, 1887, S. 27).

	1	2	3	4
NaCl	97,55	91,13	99,522	98,020
MgCl ₂	—	0,97	—	0,138
Na ₂ SO ₄	0,43	—	—	—
K ₂ SO ₄	—	1,42	0,120	0,305
MgSO ₄	0,23	0,69	0,185	0,237
CaSO ₄	1,49	5,44	0,087	0,888
H ₂ O	0,30	0,35	0,086	0,412

1. Reines durchsichtiges Salz nach Rammelsberg; 2. trübes Steinsalz aus der Polyhalitregion unterhalb eines Jahresringes nach Pfeiffer; 3. oberes Steinsalzflöz, ausgefucht, körnig (Precht); 4. dasselbe, mittlere Qualität (Precht).

Als Steppensalz, in Efflorescenzen aus dem Boden von Steppen und Wüsten, kommt das Salz im Sudan, in Mittelasien (Tibet), am Kaspiischen Meere u. s. w. vor; hier ist es stets nur von localer Bedeutung.

Salzseen giebt es in ziemlich großer Anzahl; ihr Wasser enthält regelmäßig neben dem Chlornatrium noch viele andere Salze, insbesondere Calcium- und Magnesiumchlorid, Sulfate u. s. w. Einige der bekanntesten sind der große Salzsee in Utah (mit 9,74 Proc. NaCl), der Titicaca-See, 5650 m über dem Meere, das Todte Meer (mit 10,36 Proc. NaCl), einige Buchten des Kaspiischen Meeres.

Interessant ist der im Sommer austrocknende Salzsee zu Arzew (Provinz Dran), der eine Oberfläche von 3450 ha hat und 2½ Millionen Tonnen Salz enthalten soll; er wird von der Société Malétra in Nouen ausgebeutet.

Aus den Salzseen im Gouvernement Astrachan werden jährlich 6 Mill. Pud = 100 000 Tonnen Salz gewonnen, mit 87 bis 99 Proc. NaCl, 0 bis

9 Proc. Na_2SO_4 , 0 bis 1,7 Proc. CaSO_4 , 0 bis 2,8 Proc. MgCl_2 , 0,5 bis 4 Proc. H_2O und 0 bis 2,5 unlöslicher Rückstand.

Die Gewinnung des Kochsalzes aus Salzquellen, der Salinenbetrieb, bildet den Gegenstand einer umfangreichen Literatur; Zusammenfassungen finden sich z. B. in Knapp's Chemische Technologie 2, 23 und in Stohmann-Kerl's Techn. Chemie, 3. Aufl. 5, 33 u. 75. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß außer den natürlichen Salzquellen auch solche künstlich erzeugt werden, indem man Grundwasser oder schwache Salzproben durch dazu gebohrte Schächte mit Lagern von Steinsalz oder Salzthon in Berührung bringt und die so entstehende starke Soole aufpumpt, um sie zu versieden. Die großartigste Salzindustrie der Welt, die englische von Cheshire und neuerdings von Middlesborough, beruht auf diesem Verfahren, das dort besonders passend erscheint, weil das Steinsalz daselbst durch Eisenoxyd verunreinigt, also zur directen Verwendung nicht geeignet ist, während die Kohle zum Pumpen und Versieden der Soole sehr billig ist. Genaue Mittheilungen über das englische Verfahren zur Salzbereitung, mit Zeichnungen, giebt Stuart (J. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 660). In Amerika wendet man nicht nur, wie in England, ganz einfache Pfannen, sondern solche mit Dampfheizung und selbst Vacuumpfannen an.

Analysen von Siedesalz.

	Cheshire (getrocknet)	Cheshire (nach Brown)	Spencer (New-York)	Pomeroy (Ohio)	Floreffe (Belgien)
NaCl	98,250	93,16	96,29	93,83	88,34
KCl	—	Spur	Spur	Spur	—
CaCl_2	0,025	—	Spur	0,89	—
MgCl_2	0,075	0,11	0,27	0,51	0,12
Na_2SO_4	—	—	Spur	—	—
K_2SO_4	—	—	—	—	—
CaSO_4	1,550	1,01	1,39	—	2,06
MgSO_4	—	0,13	—	—	0,67
Na_2SiO_3	—	—	0,01	Spur	—
CaCO_3	—	0,15	—	—	—
Fe_2O_3	—	—	0,08	Spur	—
Al_2O_3	—	—	0,17	Spur	0,36
Unlösliches	—	—	0,03	Spur	—
Organische Substanz	—	—	Spur	—	—
Wasser	—	5,44	2,20	4,60	8,45

Direct in der Form von Salzsoole wird das Chlornatrium zur Zeit nur in der Ammoniakfabrikation gebraucht, und es wird dies dort näher besprochen werden. Dieselbe Form wird natürlich auch für die Zersetzung auf elektrischem Wege anwendbar sein.

Analysen von käuflichem Siedesalz nach

	Halle	Schönebeck	Stassfurt	Artern	Dürrenberg
Ehloratrium	98,356	97,141	98,251	97,191	98,177
Ehlorkalium	—	0,004	—	0,170	—
Ehlorcalcium	—	0,564	—	—	—
Ehlormagnesium	0,277	1,466	0,983	0,679	0,217
Calciumjulfat	1,344	0,817	0,754	1,381	1,305
Magnesiumjulfat	—	—	0,485	—	0,285
Kaliumjulfat	—	—	0,427	0,579	—
Natriumjulfat	—	—	—	—	—
Calciumcarbonat	—	—	—	—	—
Magnesiumcarbonat	0,033	0,008	—	—	—
Kiefelfäure	—	—	—	—	0,016
Waffer	—	—	—	—	—
Organifche Subftanz	—	—	—	—	—
			Friedrichshall		
	Rothfelde	Salzungen	Feinförnig	Mittelfrob	Grobförnig
Ehloratrium	98,80	97,38	97,55	92,19	97,48
Ehlorkalium	0,02	—	—	—	—
Ehlorcalcium	—	—	—	—	—
Ehlormagnesium	0,50	0,07	—	—	—
Calciumjulfat	0,70	0,60	0,93	0,82	0,70
Magnesiumjulfat		0,16	—	—	—
Natriumjulfat	—	—	0,01	0,01	0,03
Calciumcarbonat	—	—	—	—	—
Waffer	—	1,70	1,49	6,97	1,80

Ueber die Tanglichkeit der verschiedenen technifchen Formen des Kochfalzes (Steinfalz und Siedesalz) für die Sulfatfabrikation vergl. Cap. 4.

Kochfalz als Nebenproduct. Bei verschiedenen Industrien wird ein mehr oder weniger reines Ehloratrium als Nebenproduct erhalten und kann dann wohl locale Verwendung in der Sodaindustrie finden; häufig eignet es sich jedoch nicht besonders für diesen Zweck. Dies gilt z. B. von dem Kelpfalz, von der Verarbeitung des Kelp oder Varec auf Kalifalze und Iod. Das Kelpfalz enthält ungefähr 90 Proc. NaCl, daneben etwa 8 Proc. K_2CO_3 und $NaCO_3$. Die letzteren Salze geben ihm einen gewissen Werth für solche Verwendungen, bei denen das kohlenfaure Alkali als solches zur Geltung kommt, z. B. zur Herabsetzung von hochgrädiger Soda auf einen geringeren Grad; aber für die Sulfatfabrikation sind sie weniger werthvoll als NaCl, weil sie CO_2 statt HCl abgeben.

Das Salpetersalz, das bei der Umwandlung von Natronfalpeter in Kalifalpeter durch Ehlorkalium entsteht, enthält etwa 0,5 Proc. Alkalinitrat,

Stohmann=Kerl's techn. Chemie 5, 185.

Zahl	Ludwigshall	Königsborn	Schwäbischhall	Clemenshall	Neusalzwerk	Salzuffeln
87,39	99,45	95,90	98,90	96,714	91,35	91,15
—	—	—	—	—	—	—
—	—	0,27	—	—	—	—
2,06	—	—	—	—	0,39	0,48
0,35	0,28	1,10	0,49	1,176	0,57	0,47
0,43	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
1,25	0,05	—	0,005	0,081	1,00	0,89
—	—	—	—	0,040	—	—
—	—	—	0,005	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
7,91	—	—	0,60	1,989	6,68	7,000
0,35	—	—	—	—	—	—
Rottenmünster			Schwenningen			
Siedesalz	Dampfjalz	Bordjalz	Feinförnig	Grobförnig	Rheinfelden	Schweizerhall
98,16	96,31	96,07	96,51	97,80	98,642	98,376
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	0,09	0,040	0,119
—	—	—	—	—	—	—
1,18	1,73	2,05	1,41	0,30	0 18	0,505
—	—	—	—	—	—	—
0,16	0,07	0,17	—	—	—	—
0,07	0,08	0,11	0,08	0,01	—	—
0,44	1,82	1,60	2,00	1,81	1,000	1,000

und eignet sich nicht gut zur Sulfatfabrikation, da es unter Zerstörung von Salzsäure in der Sulfatpfanne Chlor abgibt und das Eisen stark angreift.

Denaturirung des Kochsalzes. In den Ländern, wo das Kochsalz einer sehr großen Verbrauchssteuer oder dem staatlichen Monopol unterworfen ist, würde die Glauberjals- und Sodafabrikation thatsächlich ein Ding der Unmöglichkeit sein, wenn nicht ein Ausweg aus dieser Lage in der „Denaturirung“ gegeben wäre. Dies zeigte sich am deutlichsten im ersten Viertel dieses Jahrhunderts in Großbritannien, wo man bei einer enorm hohen Salzsteuer die Denaturirung des Salzes nicht eingeführt hatte. Nach Maclear (Report on the Alkali and Bleaching Powder Manufacture of the Glasgow District, p. 4) betrug im Jahre 1798 der Preis des Salzes in Schottland etwa 70 Mk. die Tonne, wozu aber noch 60 Mk. Steuer kam, die in demselben Jahre um 260 Mk. erhöht wurde, so daß der Salzpreis auf 390 Mark stieg. 1805 betrug die Steuer in Schottland 240 Mk., in England gar 600 Mk. die Tonne! Nach Aufhebung dieser Steuer konnte die Sulfat- und Sodafabrikation in Groß-

britannien, wo sie nicht viel später die herrschende der Welt wurde, überhaupt erst beginnen, weil der Salzpreis sofort auf sein natürliches Niveau sank. 1829 betrug er in Schottland nur noch 22 Mk., 40 Jahre später dort, wie auch in der Gegend von Newcastle, nur 14½ Mk., in dem eigentlichen Salzfabrikations-districte von Cheshire nur 6 Mk. In Form von gesättigter Salzsoole, an der Erdoberfläche gepumpt, bezahlt man dort für die Tonne NaCl nur 50 Pf.!

In Deutschland ist die Salzsteuer zu hoch, als daß man das Salz in der chemischen Großindustrie brauchen könnte, wenn es die Steuer tragen müßte. Dies wird vermieden, indem man das Salz mit solchen Stoffen mischt, die es für Speisezwecke untauglich machen und es dadurch „denaturirt“, was unter Aufsicht von Beamten der Steuerbehörde geschehen muß. Als Denaturierungsmittel werden nach Fischer's Jahrb. 1886, S. 277 verwendet: 4 bis 15 Proc. calcinirte Soda; 12 Proc. kry-stallisirte Soda; 2 Proc. Schwefelsäure von 66° B. mit 3 bis 4 Proc. Wasser; 2 Proc. rauchende Salzsäure; 10 Proc. doppelt-kohlensaures Natron; Ammoniak (Salmiageist von 19 bis 20°); 5 bis 10 Proc. Anilinfarbenlauge; 5 bis 16⅔ Proc. Glaubersalz. Von diesen Mitteln eignen sich augenscheinlich für die Sulfatfabrikation nur Schwefelsäure und Glaubersalz. Nicht angeführt ist dort das Bisulfat von der Salpetersäurefabrikation, dessen beste Verwendung gerade diejenige zur Mischung mit Kochsalz für Sulfatfabrikation ist, wobei es zugleich als Denaturierungsmittel wirkt. Man muß natürlich seinen Gehalt an freier (d. h. Bisulfat-)Schwefelsäure kennen, um eine entsprechend geringere Menge von Schwefelsäure in der Sulfatpfanne anzuwenden; auch sollte man es mit dem Kochsalz nicht nur in großen Stücken mischen, sondern beides, wenn auch nur gröblich, zusammenmahlen (s. später).

Statt der Denaturirung findet an manchen Orten eine genaue steueramtliche Controle des Salzverbrauches für Sulfatfabrikation statt, was bei großen Fabriken billiger als die Denaturirung ist.

Die amtlichen Angaben für Deutschland schließen das in Form von Salzsoole für die Ammoniakfodafabrikation verbrauchte Chlornatrium nicht mit ein. Die Menge desselben ist sehr bedeutend; sie wird für die Bernburger Fabrik für das Etatsjahr 1890/91 allein auf 80 000 Tonnen geschätzt.

Statistik der Erzeugung und des Verbrauches von Salz im deutschen Zollgebiete.

Statistik über Salzproduktion.

Statistikjahr	Erzeugt			Eingeführt Tonnen	Ausgeführt Tonnen	Verbraucht für			
	Steinsalz Tonnen	Eisensalz Tonnen	Zusammen Tonnen			Speiseweide (eincl. ein- geführtes) Tonnen	Nachsalz und Düngersalz Tonnen	Soda und Glauberhsalz Tonnen	Anderweitig Tonnen
1878/79	187 829	410 276	598 105	42 039	104 489	86 801	89 191	33 614	
1879/80	224 668	434 204	658 872	38 779	167 638	98 804	104 571	44 404	
1880/81	259 216	472 248	731 564	37 602	161 001	98 578	122 863	54 678	
1881/82	293 334	471 644	764 978	36 074	144 751	102 479	128 967	59 389	
1882/83	316 670	431 354	797 024	35 802	149 608	100 951	148 300	40 900	
1883/84	336 400	468 900	805 300	36 789	144 198	104 268	169 271	41 410	
1884/85	344 400	471 264	815 664	32 478	122 249	102 398	192 148	44 980	
1885/86	364 197	490 146	854 343	28 962	115 794	107 072	213 622	51 545	
1886/87	424 165	504 625	928 790	26 952	167 616	106 417	225 067	53 108	
1887/88	399 614	463 351	862 965	26 112	125 748	111 208	220 810	55 679	
1888/89	388 528	529 369	917 897	28 057	134 171	123 438	207 417	60 957	
1889/90	500 090	505 342	1 005 433	26 825	192 258	103 858	251 450	77 908	
1890/91	543 842	517 479	1 061 321	26 499	196 587	108 942	275 508	80 988	
1891/92	597 376	533 925	1 131 301	25 926	255 185	122 059	273 678	88 248	



Salzproduction in Großbritannien.

Perioden	Durchschnittliche Jahresproduction	Steuer pro Tonne	Preis pro Tonne
1800—1806	203 000	600	640
1807—1815	230 000	600	640
1816—1823	257 000	600	640
1824—1840	410 000	—	20
1841—1860	880 000	—	16
1861—1870	1 540 000	—	14
1871—1880	2 020 000	—	12
1881	2 558 368	—	—
1882	2 645 000	—	—
1883	2 298 220	—	—
1884	2 332 704	—	—
1885	2 207 683	—	—
1886	2 142 220	—	—
1887	2 193 951	—	—
1888	2 305 569	—	—
1889	1 946 496	—	—
1890	2 146 849	—	—

Ausfuhr von Salz aus Großbritannien.

1877	833 701 Tonnen
1878	817 158 "
1879	959 644 "
1880	1 051 240 "
1881	1 006 230 "
1882	956 122 "
1883	1 004 863 "
1889	666 757 "
1890	726 021 "

Die Angaben über die Menge des in Großbritannien und Irland zur Sulfat- und Sodafabrikation verbrauchten Salzes beruhen bis zum Jahre 1877 nur auf unsicheren Schätzungen, von da ab auf den jährlichen Berichten der Alkali-Makers' Association. Ich entnehme sie bis zum Jahre 1884 (einschl.) dem Aufsatze von E. N. Muspratt in dem J. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 412, von da ab den amtlichen Berichten der englischen Sodainspection. Hierbei ist (abweichend von den deutschen Berichten) auch die zur Ammoniakfodafabrikation verwendete Soda mitgerechnet, und zwar in der Art, daß für jede Tonne Ammoniakfoda 1,46 Tonnen Salz angesetzt sind. Die für die chlorirende Röstung bei der nassen Kupfere extraction verwendete Menge Salz ist seit 1885 nicht mit aufgeführt.

Jahr	Verbraucht für Leblanc- soda u. Sulfat Tonnen	Verbraucht für Ammo- niaksoda Tonnen	Verbraucht für Kupfer- gewinnung Tonnen	Insgesamt
1852	—	—	—	137 547
1860	—	—	—	250 000
1861	—	—	—	235 360
1862	—	—	—	254 600
1866	—	—	—	351 000
1869	—	—	—	306 905
1871	—	—	—	352 350
1874	—	—	—	459 756
1876	—	—	—	538 600
1877	552 570	9 082	16 549	578 201
1878	535 154	16 230	17 158	568 542
1879	575 447	22 669	17 171	615 287
1880	648 587	27 416	24 013	700 016
1881	620 064	29 783	25 252	675 099
1882	598 833	56 914	24 188	679 935
1883	602 921	77 015	25 796	705 732
1884	578 874	89 759	21 869	690 502
1885	598 096	115 032	—	713 128
1886	584 323	137 220	—	721 543
1887	577 381	158 636	—	736 017
1888	590 312	212 181	—	802 493
1889	584 203	219 279	—	803 482
1890	602 769	252 260	—	855 029
1891	567 863	278 528	—	846 391
1892	519 593	304 897	—	824 490

Erzeugung von CaCl_2 in den Vereinigten Staaten (nach United States' Mineral Resources 1891, p. 572, 611); diejenige für 1892 aus Rothwell's Mineral Industry, p. 419; ungerchnet aus „Barrels“ in metrische Tonnen (unter der Annahme von 1 Barrel = 128 kg).

Jahr	Tonnen
1883	802 606
1884	833 804
1885	902 941
1886	988 711
1887	1 004 496
1888	1 031 153
1889	1 023 000
1890	1 123 455
1891	1 278 457
1892	1 471 478

Von anderen Ländern erzeugen jährlich ungefähr:

Rußland	1 200 000	Tonnen
Frankreich mit Algier	750 000	„
Italien	400 000	„
Spanien und Portugal	700 000	„
Oesterreich und Ungarn	400 000	„
Schweiz	40 000	„
Indien	1 000 000	„

II. Schwefelsaures Natron.

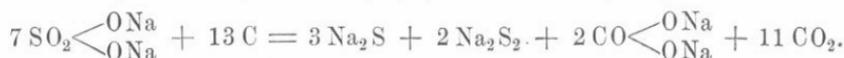
Das normale Natriumsulfat, Na_2SO_4 , ist ein Hauptproduct der Soda-industrie, findet sich aber auch in großen Mengen in der Natur schon fertig gebildet vor (s. u.). Als technisches Product wird es im wasserfreien Zustande meist einfach als „Sulfat“ bezeichnet (doch bezeichnen die Potaschefabrikanten auch das Kaliumsulfat mit diesem Namen); im krystallisirten, stark wasserhaltigen Zustande heißt es „Glauberfalz“ (s. u.). Das weniger wasserhaltige normale Sulfat, sowie das saure Sulfat kommen in der Fabrication als Zwischen- oder Nebenproducte vor.

Früher, ehe vor allem die Ammonialsoda dem Leblanc-Verfahren so große Concurrnz machte, war die Fabrication von Sulfaten als eines Durchgangsproductes für die eigentliche Sodafabrication viel wichtiger als jetzt, wo noch dazu das natürliche und das anderweitig als Nebenproduct auftretende Sulfat das aus Kochsalz fabricirte theilweise ersetzen. Immerhin ist auch jetzt noch die Fabrication des Sulfats eine ganz bedeutende, theils für Leblanc-Soda, theils für Glasfabrication; eine erhebliche Menge davon wird eigentlich nur fabricirt, um die Salzsäure zu gewinnen, und das Sulfat selbst wird als Nebenproduct gesehen.

Geschichtliches. (Nach Kopp, Geschichte der Chemie 4, 40.) Das Natriumsulfat ist zuerst von Glauber in seiner Schrift *de natura salium* (1658) beschrieben worden; er stellte es aus dem Rückstande dar, welcher bei Bereitung der Salzsäure aus Kochsalz mittelst Schwefelsäure bleibt, und legte ihm den Namen *sal mirabile* bei, indem er es dringend zum äußerlichen und innerlichen Gebrauch empfahl; später wurde es nach ihm selbst *sal mirabile Glauberi* genannt. Kunkel behauptet freilich in seinem *Laboratorium chymicum* (1716), das Glauberfalz sei schon 100 Jahre vor Glauber bei dem Hause Sachsen als *Arcanum* bekannt gewesen. Im Großen wurde es zuerst aus Salzsoolen zu Friedrichshall im Hildburghausischen gewonnen, und seit 1767 als *sal aperitivum Fridericianum* oder Friedrichsalz bekannt. Es wurde damals schon auf dem noch heute üblichen Wege durch Ausfrieren in kalten Winternächten gewonnen.

Wasserfreies Natriumsulfat, Na_2SO_4 (43,67 Proc. Na_2O , 56,63 Proc. SO_3). Das wasserfreie Salz, als Mineral *Thenardit* genannt,

wird in reinem Zustande durch Entwässern des krystallisirten Glaubersalzes, oder durch Abdampfen der wässrigen Lösung bei Temperaturen über 33° gewonnen; aus stark alkalischen Lösungen scheidet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur wasserfreies Salz aus. Im unreinen Zustande bildet es das „Sulfat“ der Fabriken. Es krystallisirt in rhombischen Krystallen mit octaedrischem Habitus, vom Volumengewicht 2,655, beim Schmelzpunkte 2,104. In starker Rothgluth kommt es in dünnen Fluß (nach Carnelly, Journ. Chem. Soc. 1878, 2, 280 bei 861°, nach Le Chatelier bei 867°; nach Victor Meyer und Middle, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, S. 2450, bei 899°); in der Weißglühhitze verflüchtigt es sich; bei Eisenschmelzhitze geräth es ins Kochen und verdampft rasch. Bei unvollständigem Verdampfen reagirt der Rückstand alkalisch. Beim Glühen mit Kohle wird es zu Hepar reducirt, nach folgender Gleichung:



Daß hierbei in irgend erheblicher Menge Kohlenoxyd neben CO₂ entstehe, war von allen früheren Beobachtern ausdrücklich oder stillschweigend gelehrt worden. Mactear (Journ. Chem. Soc. 1878, 33, 475) behauptete, daß bei der Reduction von Natriumsulfat durch Kohle bei starker Rothgluth nicht CO₂, sondern nur CO entstände, und daß selbst bei dunkler Rothgluth noch 1 Mol. CO auf 4 Mol. CO₂ vorhanden seien. Diese, übrigens gar nicht aus Gasanalysen, sondern nur aus Analysen des Glührückstandes abgeleitete Behauptung ist durch Versuche, die im Jahre 1880 von J. A. Fischer in meinem Laboratorium angestellt worden sind, vollständig widerlegt worden. Bei Reduction von reinem Natriumsulfat mit ausgeglühtem Hienruß in einem Stickstoffströme und directer Analyse der Gase fanden sich bei verschiedenen Temperaturen folgende Ergebnisse (Genaueres in der 1. Aufl. dieses Werkes 2, 989):

	Schwache Rothgluth (Antimon schmolz, Aluminium nicht)	Stärkere Rothgluth (zwischen den Schmelzpunkten von Al und Ag)	Helle Rothgluth (oberhalb dem Schmelzpunkte des Silbers)	Starke Weißgluth (Kupfer geschmolzen, Glasur von Berliner Porcellan erweicht)
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
C als CO . . .	Spur— 2,05	0,14— 1,29	1,47—11,71	0,40— 9,59
C als CO ₂ . .	4,35—74,66	82,98—86,52	74,90—88,09	79,23—86,34
C als Na ₂ CO ₃ im Rückstande	2,47— 9,25	1,96— 2,91	2,03— 8,28	nicht bestimmt
C unverändert im Rückstande	17,83—79,31	10,67—13,56	4,01— 7,80	„ „

Neben dem Na₂S als Hauptproduct entstand auch Polysulfid und Carbonat, sowie auch etwas Sulfit. Bei niedriger Temperatur entsteht also fast gar kein

Kohlenoxyd, und auch bei sehr hoher Temperatur nur sehr wenig gegenüber der Kohlenfäure. — Während nach früheren Beobachtern das Natriumsulfat durch Kohlenoxyd wenig oder gar nicht reducirt werden soll, fanden wir, daß dies bei hoher Temperatur vollständig von statten geht.

Ein Strom Salzfäuregas verwandelt bei dunkler Rothgluth das Natriumsulfat vollständig in Chlornatrium, unter Freiwerden von Schwefelsäure (Boussingault); nach Hensgen (Ver. d. deutsch. chem. Ges. 9, 1672) ist dazu bei wasserfreiem Salz eine ziemlich hohe Temperatur erforderlich, aber bei krystallisirtem Glaubersalz geht die Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig vor sich. Beim Glühen mit Calciumcarbonat tritt keine Zersetzung ein (Scheurer-Kestner und Kolb), was für die Theorie der Sodafabrikation von Wichtigkeit ist. Ein Gemenge von Na_2SO_4 mit Thonerde verändert sich selbst bei anhaltendem Weißglühen nicht, wohl aber wenn Wasser, und besonders leicht, wenn Kohle vorhanden ist, wobei Natriumaluminat entsteht. Mit Kieselsäure und Kohle geschmolzen, entsteht Wasserglas; beim Schmelzen mit Eisen wird Natron, Eisenoxyduloxyd und Schwefeleisennatrium gebildet. Seine Lösung wird durch Kalkmilch nur sehr unvollständig in Gyps und Natronhydrat zersetzt; nach Tessié du Motay (Ver. d. deutsch. chem. Ges. 5, 741) soll bei 2 bis 20 Atm. Druck 75 bis 80 Proc. des Natriumsulfats durch Kalk kautisirt werden. Neuere Versuche über diesen Gegenstand werden bei den verschiedenen Vorschlägen zur Sodafabrikation im dritten Bande erwähnt werden.

Das wasserfreie Natriumsulfat zieht an der Luft schon Wasser an, noch mehr in seiner Mutterlauge, worin es bald in siebenfach gewässertes Salz übergeht. Es löst sich bei $+ 21,5^{\circ}$ und bei höheren Temperaturen unter Wärmeentwicklung, bei $+ 3^{\circ}$ dagegen unter Wärmeabsorption in Wasser; aus der Lösung krystallisirt bei Temperaturen über 33° wieder wasserfreies oder einfach gewässertes Salz, unter 33° dagegen bald siebenfach, bald zehnfach gewässertes Salz; letzteres unter den meisten Umständen, ersteres z. B. aus heiß bereiteten Lösungen, wenn diese durch Weingeist α . von der Luft abgeschlossen erkalten. Die Lösungen zeigen die Erscheinungen der Uebersättigung im höchsten Grade (vergl. das Nähere unter Anderem in Smelin-Kraut's Handbuch der Chemie, 6. Aufl. 2, 185, dem auch die meisten obigen Angaben entnommen sind). Nach Coppet (Compt. rend. 78, 194; Dingl. Journ. 211, 265; Wagner's Jahresbericht f. 1874, S. 307) kommen zwei isomere Modificationen des wasserfreien Natriumsulfats vor, α durch Verwittern von Glaubersalz bei gewöhnlicher Temperatur, β durch Erwärmen über 33° erhalten; nur die α -Modification ruft durch ihren Contact die plötzliche Krystallisation übersättigter Glaubersalzlösungen hervor.

Die Lösungswärme des bei 150° entwässerten oder durch Kochen der wässerigen Lösung wasserfrei ausgeschiedenen Natriumsulfats ist nach Pickering (Journ. Chem. Soc. 1884, p. 686) = 57 kleine W.-E., diejenige des zur Rothgluth erhitzten = 760, und geschmolzenen = 857 W.-E. Nach drei Monaten geht die Lösungswärme des letzteren auf 438 W.-E. zurück. Hieraus geht hervor, daß das Natriumsulfat in zwei verschiedenen Modificationen vorkommen muß.

Nach Thomson ist die Lösungswärme von 1 Mol. Na_2SO_4 (geschmolzen) in 400 Mol. $\text{H}_2\text{O} = + 0,460$ große W.=E., oder im verwitterten und dann erhitzten Zustande $= + 0,170$ große W.=E. (Diejenige von 1 Mol. Na_2SO_4 , 10 H_2O ist negativ, nämlich $= - 18,76$ große W.=E.)

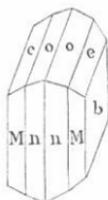
Die Bildungswärme von 1 Mol. $= 142$ g Na_2SO_4 aus den Elementen $\text{Na}_2 + \text{S} + \text{O}_4$ (bei 15° gedacht) ist $+ 327,4$ große W.=E. Die Neutralisationswärme von 1 Mol. $= 98$ g SO_4H_2 , zu 4 Liter Wasser gelöst, mit 2 Mol. $= 80$ g NaOH , ebenfalls zu 4 Liter gelöst, ist bei $15^\circ = 31,7$ W.=E. Die Bildungswärme von 1 Mol. NaHSO_4 aus H_2SO_4 und NaOH ist $= 14,6$ W.=E.

Nach Thomson (Ver. d. deutsch. chem. Ges. 1878, S. 2042) scheidet sich einfach gewässertes Natriumsulfat ($\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$) beim Erhitzen einer bei 30° gesättigten Lösung von Glaubersalz aus; bei schwachem Erhitzen verliert dieses Salz sein Wasser.

Zweifach gewässertes Natriumsulfat, $\text{Na}_2\text{SO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$, scheidet sich nach Thomson (a. a. O.) beim Erhitzen von zehnfach gewässertem Natriumsulfat, wie auch bei der Concentration der Mutterlauge aus.

Das siebenfach gewässerte Salz, $\text{Na}_2\text{SO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$, bildet vierseitige, mit zwei Flächen zugespitzte Säulen, Fig. 1, durchsichtig und viel härter als das zehnfach gewässerte Salz; die Krystalle werden an der Luft trüb, matt, selbst rauh; auch unter ihrer Mutterlauge werden sie unter Erwärmung trüb, indem das zehnfach gewässerte Salz daraus entsteht.

Fig. 1.



Zehnfach gewässertes Salz, $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10 \text{H}_2\text{O}$, ist das eigentliche krystallisirte Glaubersalz (sal mirabile Glauberi), als Mineral Mirabilit genannt. Zusammensetzung: 19,25 Proc. Na_2O , 24,84 Proc. SO_3 (oder 44,09 Proc. Na_2SO_4) und 55,91 Proc. H_2O . Es ist das Salz, das aus

den Natriumsulfatlösungen beim Verdunsten an freier Luft oder beim Erkalten unter 33° anschießt, wobei die Temperatur bedeutend steigt. Es sind sehr große, durchsichtige Krystalle des monoklinischen Systems, oft sehr flächenreich

Fig. 2.

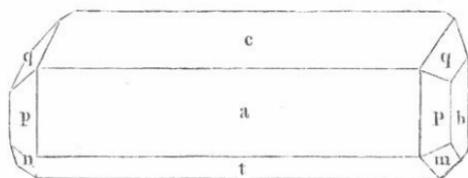
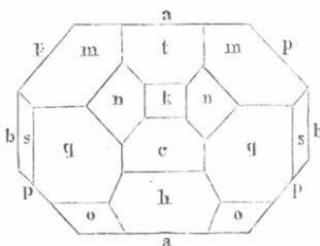


Fig. 3.



und durch vorherrschende Entwicklung der Flächen der Verticalzone einen langgezogenen prismatischen Habitus zeigend (Fig. 2 und Fig. 3). Mol.=Gew. 1,471. Es hat einen erst kühlenden, dann bitteren Geschmack und neutrale Reaction.

Es verwittert an der Luft, indem es zu einem weißen Pulver zerfällt, und verliert alles Wasser, wenn die Luft ziemlich trocken ist, z. B. in Luft von $14,5^{\circ}$, deren Thaupunkt bei $9,5^{\circ}$ liegt. Bei 33° schmilzt es in seinem Krystallwasser, mit Ausscheidung eines Theiles als wasserfreies Salz. In Wasser löst es sich unter Wärmeabsorption; z. B. beim Vermischen von 20 Krystallen mit 100 Wasser von $12,5^{\circ}$ sinkt die Temperatur auf $5,7^{\circ}$ (Küddorff); beim Vermischen von 240 g Glaubersalz mit gleichviel Wasser von 18° sinkt die Temperatur um 7 bis 8° (Hanamann).

Die Löslichkeit des zehnfach gewässerten Salzes in Wasser steigt von 0 bis 34° mit der Temperatur. Bei 34° und darüber existirt in der Lösung nur wasserfreies Salz, dessen Löslichkeit umgekehrt beim Abkühlen von $103,17^{\circ}$ (dem Siedepunkt der gesättigten Lösung) an bis auf 18 oder 17° fortwährend steigt. Unterhalb letzterer Temperatur kann das wasserfreie Salz bei Gegenwart von Wasser nicht bestehen, sondern verwandelt sich bei Luftabschluß in siebenfach gewässertes, bei Luftzutritt oder beim Einlegen von Krystallen in zehnfach gewässertes. Das siebenfach gewässerte löst sich von 0 bis 26° in steigender Menge, bei dieser letzteren Temperatur am reichlichsten, und geht schon bei 27° in wasserfreies Salz über. Somit zeigt das Natriumsulfat für die Temperaturen von 0 bis 18° eine zweifach, von 18 bis 26° eine dreifach, von 26 bis 34° wieder eine zweifach verschiedene und oberhalb dieser Temperatur stets eine und dieselbe Löslichkeit, wie aus vielen Versuchen von Poewel hervorgeht (Ann. Chim. Phys. [3] 49, 32; bei Gmelin-Kraut 2, 187). Der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt bei $103,17^{\circ}$ (Poewel) oder $103,5^{\circ}$ (Muller), 105° (Kremers), $100,8^{\circ}$ (Gerlach). Der Gefrierpunkt zeigt sich für je 1 g Na_2SO_4 in 107 cem Wasser um $0,297^{\circ}$ erniedrigt (Küddorff). Uebersättigte Lösungen gestehen von selbst bei -8° , oder bei gewöhnlicher Temperatur durch Berührung mit einem Krystall, einem Glasstabe u.

Nach Gay-Lussac lösen 100 Thle. Wasser bei folgenden Temperaturen:

	von Na_2SO_4	von Na_2SO_4 + $10\text{H}_2\text{O}$		von Na_2SO_4	von Na_2SO_4 + $10\text{H}_2\text{O}$
0°	5,02	12,17	$33,88^{\circ}$	50,04	312,11
$11,67^{\circ}$	10,12	26,38	$40,15^{\circ}$	48,78	291,44
$13,30^{\circ}$	11,74	31,33	$45,04^{\circ}$	47,81	276,91
$17,91^{\circ}$	16,73	48,28	$50,40^{\circ}$	46,82	262,35
$25,05^{\circ}$	28,11	99,48	$59,79^{\circ}$	45,42	—
$28,76^{\circ}$	37,35	161,53	$70,61^{\circ}$	44,35	—
$30,75^{\circ}$	43,05	215,77	$84,42^{\circ}$	42,96	—
$31,84^{\circ}$	47,37	270,22	$103,17^{\circ}$	42,65	—
$32,73^{\circ}$	50,65	322,12			

Löslichkeit der drei Modificationen des Natriumsulfats
nach Loewel.

Temperatur	Wasserfreies Salz		Krystalle mit 10 H ₂ O		Krystalle mit 7 H ₂ O		
	100 Thle. Wasser enthalten gelöst im Zustande der Sättigung		100 Thle. Wasser enthalten gelöst im Zustande der Sättigung		100 Thle. Wasser enthalten gelöst im Zustande der Sättigung		
	Na ₂ SO ₄	Salz mit 10 H ₂ O	Na ₂ SO ₄	Salz mit 10 H ₂ O	Na ₂ SO ₄	Salz mit 7 H ₂ O	Salz mit 10 H ₂ O
0°	—	—	5,02	12,16	19,62	44,84	59,23
10	—	—	9,00	23,04	30,49	78,90	112,73
15	—	—	13,20	35,96	37,43	105,79	161,57
18	53,25	371,97	16,80	48,41	41,63	124,59	200,00
20	52,76	361,51	19,40	58,35	44,73	140,01	234,40
25	51,53	337,16	28,00	98,48	52,94	188,46	365,28
26	51,31	333,06	30,00	109,81	54,97	202,61	411,45
30	50,37	316,19	40,00	184,09	—	—	—
33	49,71	305,06	50,76	323,13	—	—	—
34	49,53	302,07	55,00	412,22	—	—	—
40,15	48,78	290,00	—	—	—	—	—
45,04	47,81	275,34	—	—	—	—	—
50,40	46,82	261,36	—	—	—	—	—
59,79	45,42	242,89	—	—	—	—	—
70,61	44,35	229,87	—	—	—	—	—
84,42	42,96	213,98	—	—	—	—	—
103,17	42,65	210,67	—	—	—	—	—

Specifisches Gewicht der Lösungen von Glaubersalz bei
verschiedener Concentration.

Bei 15° C. nach Gerlach.

Procent	Na_2SO_4	Na_2SO_4 + $10\text{H}_2\text{O}$	Procent	Na_2SO_4	Na_2SO_4 + $10\text{H}_2\text{O}$
1	1,0091	1,004	16	—	1,064
2	1,0182	1,008	17	—	1,069
3	1,0274	1,013	18	—	1,073
4	1,0365	1,016	19	—	1,077
5	1,0457	1,020	20	—	1,082
6	1,0550	1,024	21	—	1,086
7	1,0644	1,028	22	—	1,090
8	1,0737	1,032	23	—	1,094
9	1,0832	1,036	24	—	1,098
10	1,0927	1,040	25	—	1,103
11	1,1025	1,044	26	—	1,107
12	—	1,047	27	—	1,111
13	—	1,052	28	—	1,116
14	—	1,056	29	—	1,120
15	—	1,060	30	—	1,125

Nach Schiff bei 19° (Ann. Chem. Pharm. 110, 70).

Specifisches Gewicht	Na_2SO_4 + $10\text{H}_2\text{O}$ Proc.	Na_2SO_4 Proc.	Specifisches Gewicht	Na_2SO_4 + $10\text{H}_2\text{O}$ Proc.	Na_2SO_4 Proc.
1,0040	1	0,441	1,0642	16	7,056
1,0079	2	0,882	1,0683	17	7,497
1,0118	3	1,323	1,0725	18	7,938
1,0158	4	1,764	1,0766	19	8,379
1,0198	5	2,205	1,0807	20	8,820
1,0238	6	2,640	1,0849	21	9,261
1,0278	7	3,087	1,0890	22	9,702
1,0318	8	3,528	1,0931	23	10,143
1,0358	9	3,969	1,0973	24	10,584
1,0398	10	4,410	1,1015	25	11,025
1,0439	11	4,851	1,1057	26	11,466
1,0479	12	5,292	1,1100	27	11,907
1,0520	13	5,733	1,1142	28	12,348
1,0560	14	6,174	1,1184	29	12,789
1,0601	15	6,615	1,1226	30	13,230

Das Natriumsulfat ist fast unlöslich in absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur; etwas mehr in mit Schwefelsäure angefüertem Alkohol. Daher fällt Alkohol auch Natriumsulfat aus einer kalt gesättigten Lösung. In verdünntem Alkohol ist es löslicher; die bei 15° gesättigte Lösung enthält nach Schiff (Ann. Chem. Pharm. 118, 365):

Alkohol vom Volumgewicht	Gewichtsprocent C ₂ H ₆ O	enthält an Na ₂ SO ₄ , 10H ₂ O
1,000 (Wasser)	0	25,6
0,976	10	14,35
0,972	20	5,6
0,939	40	1,3

Es ist löslich in Glycerin; schwer löslich in starker Essigsäure, löslich in Salzsäure unter starker Kälteentwicklung, aber unter Zersetzung. In manchen Salzlösungen ist es leichter löslich als in reinem Wasser, z. B. in Lösungen von Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Chlorkalium, Kaliumnitrat, wobei natürlich in der Lösung alle Säuren mit allen Basen verbunden oder verbindbar gedacht werden müssen. Beim Zusammenreiben von Salmiak mit Glaubersalz wird das trockene Gemenge unter Temperaturerniedrigung feucht, indem ein Brei von Ammoniumsulfat, Kochsalz und vorher als Krystallwasser gebunden gewesenem Wasser entsteht.

Da die nicht neutralen Natriumsalze der Schwefelsäure für sich keine technische Wichtigkeit besitzen, sondern nur als Durchgangsstufen bei der Fabrikation des neutralen Sulfates dienen, so seien sie hier schon kurz beschrieben.

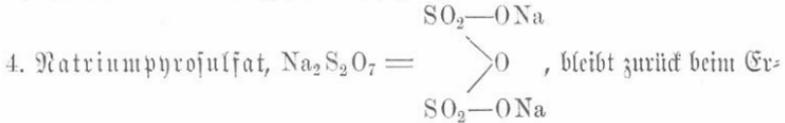
1. Dreiviertelgesättigtes Salz, Na₃H(SO₄)₂, bemerkt von Thomson und Mitscherlich, krystallisiert aus der wässerigen Lösung des halbgesättigten Salzes beim Umkrystallisiren zuerst heraus. Glänzende, luftbeständige, oft nadelartige Krystalle des monoklinischen Systems mit vielen Flächen.

2. Halbgesättigtes Salz (saures Natriumsulfat, primäres Natriumsulfat, saures schwefelsaures Natron), NaHSO₄ oder SO₂ < $\begin{matrix} \text{ONa} \\ \text{OH} \end{matrix}$. Entsteht durch Erhitzen von Kochsalz mit 2 Äquivalent Schwefel-

säure (gleichen Molekülen) oder von neutralem Natriumsulfat mit mehr Schwefelsäure; beim Auflösen der Masse in heißem Wasser entstehen durch Verdunsten über 50° wasserfreie, durch Erkalten gewässerte Krystalle. a) Die wasserfreien sind durchsichtige, lange vierseitige Säulen mit schiefer Endfläche, triklinisch (Fig. 4 a. f. S.); sehr glänzend, auch beim Trocknen, werden aber an der Luft rasch matt, ohne zu zerfließen. Vol.-Gew. 1,8. Schmelzen nach Thomson bei 149°, nach Graham über 315° ohne Zersetzung und liefern erst bei stärkerer Hitze Bitriolöl. Nach Kraut zerfällt ein Theil in Bitriolöl und neutrales Salz, ein anderer in Wasser und pyroschwefelsaures: 2 NaHSO₄ = Na₂S₂O₇ + H₂O. Wasser zersetzt das Salz in neutrales Sulfat und wässerige Schwefelsäure; an feuchter Luft auf Filzpapier liegend, hinterlassen die Krystalle (auch die von b) zerfallenes neutrales Sulfat. Weingeist entzieht dem gepulverten Salz alle freie Säure. b) Gewässertes, NaHSO₄ + H₂O, bildet oft sehr große durchsichtige Krystalle des

monoklinischen Systems (Fig. 5 u. 6), die meist prismatisch erscheinen. Sie ziehen an feuchter Luft Wasser an.

3. Viertelgesättigtes Salz (Mononatrium-Disulfat) $\text{NaHSO}_4, \text{SO}_4\text{H}_2$, krystallisirt beim Erkalten einer Lösung von 1 Na_2SO_4 in nicht ganz 7 SO_4H_2 . Schmilzt etwa bei 100° . Rauge, farblose, glänzende Prismen.



higen von Kochsalz mit Schwefelsäureanhydrid ($2 \text{NaCl} + 4 \text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ Rosenzweig); beim Glühen von saurem Sulfat (s. oben Nr. 2);

Fig. 4.

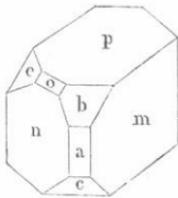


Fig. 5.

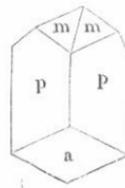
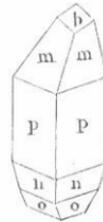


Fig. 6.



es scheidet sich auch neben dem letzteren aus der warm bereiteten Lösung von Sulfat in rauchendem Vitriolöl aus; kann aus dem rauchenden Vitriolöl des Handels, in dem es stets vorkommt, durch kochende Salpetersäure, Königswasser, Chlor, Aether und Weingeist gefällt werden. In dem gewöhnlichen calcinirten Sulfat kommt es wohl auch meist vor. — Bei lebhaftem Rothglühen zerfällt es in neutrales Sulfat und Schwefelsäureanhydrid: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$; daher rühren auch, wenigstens zum Theil, die dicken weißen Dämpfe, welche das calcinirte Sulfat beim Herausziehen aus dem Ofen ausstößt.

Die Eigenschaften und Zusammensetzung des Handelsulfates, wie es bei der Fabrication entsteht, werden am Schlusse des 4. Capitels beschrieben werden. Das sogenannte Bisulfat des Handels ist ein Gemenge von normalem und saurem Natriumsulfat in sehr verschiedenen Verhältnissen, wie es bei der Fabrication der Salpetersäure als Nebenproduct erhalten wird; vergl. darüber Bd. I, S. 87, sowie, was seine Verwendung betrifft, Cap. 3.

Natürliches Vorkommen des Sulfats.

Das Natriumsulfat wird in der Natur theils wasserfrei gefunden (als Thenardit), theils als krystallisirtes Glaubersalz (Mirabilit, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$), theils in Verbindung mit Calciumsulfat (Glauberit), als Bestandtheil von natürlicher Soda, aufgelöst in natürlichen Wassern, besonders im Meerwasser u. Eine industrielle Gewinnung des Glaubersalzes findet an mehreren Orten auf Grund dieser Vorkommen statt.

Der Thenardit (Na_2SO_4) krystallisirt rhombisch, in ziemlich spitzen Pyramiden, die zu Drusen und Krusten verbunden sind; seine Oberfläche ist rauh

und wenig glänzend; sein Geschmack ist scharf salzig. An der Luft wird er durch Aufnahme von Wasser matt. Sein Hauptvorkommen ist im Steinsalzgebirge zu Espartinas bei Aranjuez, außerdem in Peru (Tarapaca zc.).

Wasserhaltig kommt das Natriumsulfat als verschiedene Mineralspecies vor; mit 10 Mol. Wasser als Mirabilit, meist nur als Efflorescenzen und krustenartige Ueberzüge auf Gesteinen oder altem Gemäuer, aber in größeren Mengen bei Mühlingen im Nargau in Gyps eingesprengt (Schwarzenberg, Man.), im Salzgebirge zu Hallstadt und Aussee. Andere magnesiashaltige Species sind der Neuffin, Löweit und Bloedit (von Ischl).

Im Ebrothale, namentlich bei Lodosa, sind große Lager von wasserhaltigem Natriumsulfat aufgefunden worden, als glasige Schichten von 0,50 oder 0,60 m bis zu mehreren Metern Dicke, eingelagert zwischen Schichten von fettem Thon und Gyps. Auch zu Calatayud und Corvora in Catalonien, bei Santander in Alt-Castilien zc. sind ähnliche Lager gefunden worden. Man beutet diese Lager namentlich zu Lodosa, Alcanadra und Andosilla aus; ferner zu Calmenar de Dreja in der Provinz Madrid. Dieses spanische Sulfat ist ganz eisenfrei und eignet sich deshalb vorzüglich zur Glasfabrikation, ist aber von den meisten englischen Kunden wegen der Ungleichheit seiner Dualität wieder aufgegeben worden.

Andere Vorkommen von mehr oder weniger wasserhaltigem Sulfat sind in Ungarn, der Schweiz, Italien, Frankreich (St. Rambert), als Exanthalose (mit 20,2 Proc. Wasser), ein vulcanisches Product des Vesuv, in einer Höhle zu Kailua auf Hawaii, als Efflorescenz auf den sibirischen und kaukasischen Steppen, auf dem Kalkstein unterhalb der Seneseefälle und bei dem Sweetwater River in den Rocky Mountains (Nordamerika).

Analysen verschiedener Mineralien der Art zeigen:

Mirabilit von St. Rambert

Natron, Na ₂ O	20,0
Magnesia, MgO	0,7
Schwefelsäure, SO ₃	26,0
Salzsäure	Spur
Wasser	53,3

	Bloedit (Zohn)	Neuffin (Neuf)	Afrakanit von der Wolgamiindung (Göbel)
Na ₂ SO ₄	33,34	66,04	41,00
MgSO ₄	36,66	31,35	35,18
CaSO ₄	—	0,42 (mit Sand)	1,75
MnSO ₄	0,33	—	—
FeSO ₄	0,34	—	—
NaCl	0,33	—	—
CaCl ₂	—	2,19	—
MgCl ₂	—	—	0,33
H ₂ O	22,00	—	21,56

Weit verbreitet ist namentlich das Doppelsalz von Natrium- und Calciumsalz, der Glauberit; in den Salzgruben von Villarubia in Spanien, von Vic in Frankreich, von Berchtesgaden, von Staßfurt, in der Provinz Tarapaca zc.

Analysen davon haben ergeben:

	Barangéville (Bisani)	Villarubia (Brogniart)	Berchtesgaden (Kobell)
Na_2SO_4	50,50	51	48,6
CaSO_4	48,78	49	51,0
Thon	0,40		
Atacama (Hayes)			
Na_2O	21,32		
CaO	20,68		
Fe_2O_3	0,14		
SO_3	57,22		

Folgendes sind Analysen von spanischem Thenardit, die mir zum Theil aus dem Laboratorium einer französischen Fabrik (I u. II; IV ist von Tarapaca) zugekommen sind:

	I.	II.	III.	IV.
Natriumsulfat	97,50	46,77	99,78	97,48
Calciumsulfat	2,00	41,90	—	—
Natriumcarbonat	—	—	0,22	—
Aluminiumoxyd	—	0,30	—	—
Eisenoxyd	—	0,25	—	—
Wasser	0,15	5,84	—	—
Unlösliches	—	4,94	—	2,19

In Nordamerika, wo in den Sodaseen (s. unten bei natürlicher Soda) ungeheure Mengen von Natriumsulfat vorkommen, finden sich auch große Lager von Thenardit, z. B. in der Nähe des Flusses Verde, Maricopa County, Arizona. Nach Allen und Dunham (Fischer's Jahrb. 1882, S. 335) zeigt die Analyse: 0,09 Cl, 56,35 SO_3 , 0,12 CaO, 0,02 MgO, 43,01 Na_2O , 0,38 Unlösliches. Vergl. auch weiter unten bei „Natürliche Soda“.

Sehr häufig wird Natriumsulfat zugleich mit natürlicher Soda (Trona) und Kochsalz zusammen gefunden, z. B. in dem Wasser und den daraus sich abscheidenden Salzmassen der Seen der Araxesebene, welche besonders Abich studirt hat (Journ. f. prakt. Chem. 38, 4; Stohmann-Kerl's Chemie, 3. Aufl. 5, 246). Sowohl auf der Oberfläche als am Boden der Seen scheiden sich Salzmassen aus, merkwürdigerweise fast wasserfrei. Folgende Analysen zeigen die Zusammensetzung dieser Ausscheidungen, sowie die der (rosenrothen) 30,63 Proc. Salz enthaltenden „Mutterlauge“ des Sees, und diejenige von anderen laugenartigen kleinen Lachen, die sich in der Nähe befinden, mit 34,7 Proc. Salzgehalt:

	Auscheidungen		Mutter- laugen- salz	Laugenartige Lachen (trocken)
	an der Ober- fläche	am Boden		
Natriumsulfat	80,56	78,44	18,18	15,55
Natriumcarbonat	16,09	18,42	12,08	68,9
Chlornatrium	1,62	1,92	69,73	15,5
Wasser	0,55	1,18		

In Rußisch-Kaukasien, bei Batalpachinsk, 25 km von der Eisenbahnstation Barfankh, finden sich zwei Seen, welche Lösungen von fast reinem Glaubersalz enthalten; sie haben keinen Ausfluß, und das während der Regenzeit fallende Wasser verdunstet im Sommer, so daß dann Auscheidungen von Glaubersalz an der Oberfläche entstehen, während im Winter ebensolche von 12 bis 100 mm Dicke durch die Kälte verursacht werden. Das Glaubersalz giebt nach dem Trocknen ein 95procentiges Sulfat. Die Bewohner des Districtes verbrauchen Hunderte von Tonnen dieses Glaubersalzes; der Gesamtgehalt der Seen soll nach Gauthier's Berechnung mindestens 260 000 Tonnen betragen (Chem. Ind. 1890, p. 167).

Hierzu kann ich nach Privatmittheilungen aus dortiger Gegend noch folgende Angaben fügen. Der kleinere der Seen (oder vielmehr flachen Teiche) hat eine Oberfläche von etwa 172 ha und fast durchgängig eine Tiefe von 33 cm, der größere eine Oberfläche von etwa 925 ha und eine ähnliche Tiefe wie der vorige, jedoch mit ziemlich flacher Böschung nach einer Seite hin. Das Wasser enthält bei 18° B. im Liter 293,3 g Na₂SO₄, 10 H₂O, nebst 48,34 NaCl und 11,35 MgSO₄. Das auskrySTALLISIREnde Glaubersalz ist sehr rein; es enthält nach zwei Analysen nach dem Trocknen:

Na ₂ SO ₄	98,82	99,18
NaCl	0,72	0,29
Na ₂ CO ₃	—	0,06
Unlösliches	0,31	0,33
H ₂ O	0,15	0,14

Der Gesamtvorrath an Glaubersalz (krySTALLISIRtem) wird amtlich auf 655 Mill. Kilogramm geschätzt, wovon ca. 409 Mill. Kilogramm praktisch gewinnbar sind.

Man pumpt das Wasser in den Monaten Juni bis August in vier große, im Lehm ausgegrabene Reservoirs von 130 m Länge, 70 m Breite und 2,5 m Tiefe, und beläßt es zwei Jahre dort, wo es sich im Sommer durch Verdunsten concentrirt und im Winter Mirabilis auskrySTALLISIRT. Jedes der vier Reservoirs producirt in dem zweijährigen Turnus etwa 4³/₄ Mill. Kilogramm Glaubersalz. Versuche einer Entwässerung durch Hitze in Eisenpfannen und darauf folgendes Calciniren gaben sehr unbefriedigende Resultate; dagegen erhielt man nach meinem Rathe durch Verwittern in den Sommermonaten in offenen Schuppen ein fast wasserfreies, vollkommen eisenfreies, sofort zur Spiegelglasfabrikation geeignetes Product. Dasselbe enthält 98,53 Proc. Na₂SO₄ und 0,59 NaCl.

Nach Berichten von Bachmetjew (Chem. Zeit. 1884, S. 652) befindet sich 30 Werst östlich von Tiflis 2,1 m unter der Erdoberfläche ein ausgedehntes, 1,5 bis 3 m mächtiges Lager von sehr reinem Glaubersalz mit 43 Proc. Na_2SO_4 , 55 H_2O und 2 Proc. Beimengungen.

Weitere Notizen über Vorkommen von Sulfat-(Thenardit-)Lagern in Rußland giebt Markownikow (Fischer's Jahreshb. 1887, S. 528).

Nach Zoleski (Chem. Ztg. 1893, S. 1695) finden sich in Sibirien mehrere Glaubersalzseen, aus denen auch festes Natriumsulfat gewonnen und zu Barnaul nach dem Leblanc-Verfahren auf Soda verarbeitet wird.

Nach Paternò (Liebig's Jahreshb. 1880, S. 1423) wird in Sicilien eine zwei Meter mächtige Schicht von Glaubersalz bei Compensieri, Gemeinde Montedoro, im Großen abgebaut. Die Analyse ergab 55,68 Proc. Wasser, also fast die theoretische Menge von 55,90 Proc.; das wasserfreie Salz enthielt 55,15 bis 55,25 Proc. SO_3 (nach der Formel 55,33 Proc.).

III. Salzjäure.

Geschichtliches.

Die Alten kannten schon die Cementation des silberhaltigen Goldes durch Erhitzen desselben mit Kochsalz und Vitriol oder Mann, wobei die sich entwickelnde Salzjäure wirkt. Die arabischen Alchemisten kannten schon das Königswasser; aber die reine wässerige Salzjäure wird zuerst bei Basilus Valentinus im 15. Jahrhundert als spiritus salis erwähnt. Libavius am Ende des 16. Jahrhunderts erwähnt ihrer Austreibung mittelst Thons; Glauber nennt sie noch (1648) die theuerste unter allen Säuren und am schwersten zu bereiten! Die von ihm entdeckte Bereitung derselben aus Kochsalz und Vitriolöl hielt er geheim. Schon Glauber kannte das salzsaure Gas, aber erst Priestley sammelte es über Quecksilber auf und beschrieb 1772 seine Eigenschaften (Genueres in Kopp's Geschichte der Chemie 3, 346).

Chemische Eigenschaften der Salzjäure, HCl.

(Chlorwasserstoffjäure.)

Die Salzjäure findet sich in der Natur schon fertig gebildet in freiem Zustande oder in wässriger Lösung vor, z. B. in vulcanischen Exhalationen, Quellen und Bächen; auch in dem Wasser einiger Flüsse, zugleich mit freier Schwefelsäure (vergl. Bd. I, S. 100). Im thierischen Körper kommt meist freie Salzjäure vor, weil die Labdrüsen solche absondern, also der Magenast sie wenigstens zeitweise enthält. Beim Hunde enthält z. B. der Magenast im Mittel gegen 3 Proc. HCl. Auch in den Speicheldrüsen von Dolium galea kommt 0,4 Proc. HCl neben freier Schwefelsäure vor.

Synthetisch gebildet wird die Salzsäure aus ihren Elementen, wenn dieselben in gleichen Volumen gemischt dem Tageslicht ausgesetzt werden, worauf Bunsen und Roscoe's Methode zur Messung der photochemischen Wirkung der Lichtstrahlen beruht. Im Sonnenlichte erfolgt die Vereinigung beider Gase unter Explosion; ebenso durch Erhitzen, oder durch den elektrischen Funken (letzteres noch bei großer Verdünnung mit Sauerstoff), dagegen nicht durch Platinschwamm.

Außerdem bildet sich Salzsäure bei der Einwirkung des Chlors auf alle Wasserstoffverbindungen (außer Flußsäure), besonders auch auf die organischen Substanzen, unter verschiedenen Bedingungen; auch durch Einwirkung von Wasserstoff, und namentlich von Wasserstoffverbindungen auf viele Chlorverbindungen.

Versuche über die Bildung von HCl aus H, O und Cl unter verschiedenen Bedingungen beschreiben Hautefeuille und Margueritte (Compt. rend. 109, 641; J. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 184).

Die Bildungswärme von gasförmigem Chlorwasserstoff aus neuen Elementen ist für 36,5 g HCl = + 22° W.°C. bei 15°, + 26,0 W.°C. bei 2000°. Diejenige des Hydrates aus 1 Mol. gasförmiger HCl mit 2 Mol. flüssigem Wasser = + 11,6, mit 6,5 Mol. Wasser = + 16,5, mit 8 Mol. Wasser = + 17,4 W.°C.

Wasserfreier Chlorwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, bestehend aus gleichen Volumen H und Cl, dem Gewichte nach aus 2,74 Proc. H und 97,26 Proc. Cl. Durch Kälte und Druck wird er leicht zu einer Flüssigkeit verdichtet, die bei - 110° noch nicht erstarrt, und trockenes Lackmuspapier nicht sofort röthet. Ihr specifisches Gewicht ist bei 0°: 0,908, bei 15,85°: 0,835 u. s. w. (Munsell, Chem. News 41, p. 75); sie übt (nach demselben Autor) bei nachstehenden Temperaturen den folgenden Druck aus:

4°	:	:	:	29,8	Atm.	33,4°	:	:	:	58,85	Atm.
9,25°	:	:	:	33,9	"	39,4°	:	:	:	66,95	"
13,8°	:	:	:	37,75	"	44,8°	:	:	:	75,20	"
18,1°	:	:	:	41,80	"	48,0°	:	:	:	80,80	"
22,0°	:	:	:	45,75	"	49,4°	:	:	:	84,75	"
26,75°	:	:	:	51,00	"	50,56°	:	:	:	85,33	"

Der kritische Punkt ist bei 51,25°.

Durch Electrolyse wird die Salzsäure zerlegt, das trockene Gas nur in ganz unbedeutendem Maße beim fortgesetzten Durchschlagen von elektrischen Funken oder Inductionsfunken, und theilweise auch durch Erhitzung auf 1500°. Wässerige Salzsäure, in einer verschlossenen Flasche anhaltend dem Sonnenlichte ausgesetzt, entwickelt freies Chlor, das man durch Blattgold schon nach einigen Stunden nachweisen kann.

Die Salzsäure hat sehr große Verwandtschaft zum Wasser, und verdichtet sich schon mit dem Wasserdampfe der Luft zu reichlichen Nebeln; Wasser verschluckt sie unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, und selbst krystallwasserhaltiger Borax, Magnesiumsulfat oder Glaubersalz absorbiren sie aus Gasgemengen.

Die wässerige Salzsäure ist farblos, wenn sie nicht Verunreinigungen enthält; eine gelbliche Farbe kann von Eisenchlorid, Chlor oder organischen Sub-



stanzen herrühren. Sie gesteht erst unter dem Gefrierpunkte des Quecksilbers zu einer butterartigen Masse. Im concentrirteren Zustande raucht sie an der Luft. Nach S. Deicke absorbiert 1 cem Wasser bei t^0 und 0,76 m die unter a angegebene Anzahl von Cubikcentimetern Salzsäuregas derselben Temperatur und desselben Druckes; dadurch erhält die entstehende Salzsäure das unter s angegebene spezifische Gewicht und den unter c angegebenen Procentgehalt.

t^0	a Volum	s	c Procent
0	525,2	1,2257	45,148
4	494,7	1,2265	44,361
8	480,3	1,2185	43,828
12	471,3	1,2148	43,277
14	462,4	1,2074	42,829
18	451,2	1,2064	42,344
18,25	450,7	1,2056	42,283
23	435,0	1,2014	41,536

Die Löslichkeit des Chlorwasserstoffes bei ein und derselben Temperatur steht im umgekehrten Verhältnisse zum Luftdruck. Nach Roscoe und Dittmar (Ann. Chem. Pharm. **112**, 327) absorbiert bei 0^0 1 g Wasser nach folgender Tabelle G g HCl beim Drucke P:

P	G	P	G
60 mm	0,613 g	600 mm	0,800 g
100 "	0,657 "	700 "	0,817 "
150 "	0,686 "	800 "	0,831 "
200 "	0,707 "	900 "	0,844 "
250 "	0,724 "	1000 "	0,856 "
300 "	0,738 "	1100 "	0,859 "
400 "	0,753 "	1200 "	0,882 "
500 "	0,782 "	1300 "	0,895 "

Für den Luftdruck von 760 mm giebt folgende Tabelle derselben Autoren die Veränderungen der Löslichkeit von HCl in Wasser bei Veränderungen der Temperatur:

1 g Wasser absorbiert bei

0^0 C.	0,825 g HCl	32^0 C.	0,665 g HCl
4^0 "	0,804 " "	36^0 "	0,649 " "
8^0 "	0,783 " "	40^0 "	0,633 " "
12^0 "	0,762 " "	44^0 "	0,618 " "
16^0 "	0,742 " "	48^0 "	0,603 " "
20^0 "	0,721 " "	52^0 "	0,589 " "
24^0 "	0,700 " "	56^0 "	0,575 " "
28^0 "	0,682 " "	60^0 "	0,561 " "

Die concentrirte wässrige Salzsäure verliert beim Erwärmen Gas und Wasser und wird durch Kochen schwächer, bis die Säure (nach Bineau) das

specifische Gewicht 1,101 und einen Gehalt von 20,17 HCl neben 79,82 Wasser erreicht hat, was genau der Formel $\text{HCl}, 8 \text{H}_2\text{O}$ entspricht; sie kocht dann bei 110°C . und destillirt unverändert. Umgekehrt verliert verdünntere Salzsäure beim Erhitzen mehr Wasser als Gas, bis sie genau auf demselben Punkte angekommen ist. Roscoe und Dittmar haben dies für einen von 0,76 wenig oder gar nicht abweichenden Barometerstand bestätigt, mit der geringen Abweichung, daß sie den Procentgehalt der unverändert kochenden Salzsäure = 20,24 fanden. Aber sie fanden, daß bei niedrigerem Luftdrucke die unverändert destillirbare Säure stärker, bei höherem Luftdruck schwächer wird, wie es folgende Tabelle zeigt:

Luftdruck m	Proc. HCl	Luftdruck m	Proc. HCl	Luftdruck m	Proc. HCl
0,05	23,2	0,8	20,2	1,7	18,8
0,1	22,9	0,9	19,9	1,8	18,7
0,2	22,3	1,0	19,7	1,9	18,6
0,3	21,8	1,1	19,5	2,0	18,5
0,4	21,4	1,2	19,4	2,1	18,4
0,5	21,1	1,3	19,3	2,2	18,3
0,6	20,7	1,4	19,1	2,3	18,2
0,7	20,4	1,5	19,0	2,4	18,1
0,76	20,24	1,6	18,9	2,5	18,0

An der Luft verliert nach Bineau die stärkere Salzsäure allmählig HCl, bis sie das Vol.-Gewicht von 1,128 bei 15° hat, wobei sie dann 25,2 Proc. HCl enthält, was der Formel $\text{HCl}, 6 \text{H}_2\text{O}$ entspricht, und bei 106° siedet, unter Verlust von Gas. Auch hier spielt natürlich die Temperatur eine Rolle. Beim Durchleiten von Luft durch Salzsäure wird ein Theil derselben verdampft; es hinterbleibt dann für jede Temperatur eine Säure von bestimmter Stärke, die nunmehr verändert verdampft; jede stärkere oder schwächere Säure verändert dabei ihre Zusammensetzung, bis der der betreffenden Temperatur entsprechend Punkt erreicht ist, der durch folgende Tabelle (von Roscoe und Dittmar) angezeigt ist:

Temp.	Proc. HCl	Temp.	Proc. HCl	Temp.	Proc. HCl
0°	25,0	35°	23,9	70°	22,6
5°	24,9	40°	23,8	75°	22,3
10°	24,7	45°	23,6	80°	22,0
15°	24,6	50°	23,4	85°	21,7
20°	24,4	55°	23,2	90°	21,4
25°	24,3	60°	23,0	95°	21,1
30°	24,1	65°	22,8	100°	20,7

Mithin ist die bei einem bestimmten Drucke unverändert, also bei constanter Temperatur siedende Salzsäure identisch mit derjenigen, die unter gewöhnlichem Druck bei derselben Temperatur durch einen trockenen Luftstrom unverändert bleibt, wie es folgende Tabelle näher erweist:

Druck m	Siedepunkt	Proc. HCl	Temperatur beim Luftströme	Proc. HCl
0,10	61—62°	22,8	62°	22,9
0,21	76—77°	22,1	77°	22,2
0,30	84—85°	21,7	85°	21,7
0,38	91°	21,3	91°	21,4
0,49	97°	20,9	98°	21,1
0,62	103°	20,6		

Weitere Untersuchungen über die Bedingungen des Gleichgewichtes zwischen den festen, flüssigen und gasförmigen Zuständen der Salzsäure rühren von Noozeboom (Zeitschr. f. phys. Chem. 1887, S. 365 und 1888, S. 459) und K. B. Warder (Chem. News 1891, 63, 17) her.

Ein festes Dihydrat der Salzsäure, HCl , $2\text{H}_2\text{O}$, das 50,35 Proc. HCl enthalten muß, krystallisirt bei $-17,4^\circ$ (Pierre und Pouchot, Compt. rend. 82, 45). Pickering (Ver. d. deutsch. chem. Ges. 1893, S. 279) hat es wahrscheinlich gemacht, daß auch ein bei -25° krystallisirendes Trihydrat, mit 40,33 Proc. HCl , besteht. Bei größerer Verdünnung sinkt der Gefrierpunkt immer tiefer; eine Säure von 30,3 Proc. krystallisirt nicht einmal bei -83° . Erst bei 23,9 Proc. HCl tritt wieder eine Krystallisation bei -79° ein, und zwar von Wasser; von hier ab steigt der Gefrierpunkt wieder allmählig in die Höhe.

Für das specifische Gewicht der Salzsäure existiren ältere Tabellen von Davy, Kirwan, Dalton und Ure (abgedruckt bei Gmelin-Kraut I, 1, S. 385), von denen die letztere noch heute namentlich in England viel gebraucht wird. Auf dem Continent ist sie fast ganz durch diejenige von F. Kolb (Compt. rend. 74, 337) verdrängt worden, die auch in der 1. Auflage dieses Werkes, S. 156, wiedergegeben ist. Auch diese Tabelle ist veraltet durch die von mir mit Marchlewski ausgearbeitete (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 133), welche hiermit folgt. Bei ihrer Benutzung muß natürlich beachtet werden, daß sie sich auf chemisch-reine Salzsäure bezieht, und daß Handels Säuren für ein bestimmtes specifisches Gewicht weniger HCl als nach dieser Tabelle enthalten werden. Namentlich die „Dfensäuren“ enthalten oft mehrere Procent Schwefelsäure neben Eisen u. s. w. Die vorliegende Tabelle bezieht sich auf eine Temperatur von 15° ; die Veränderung des specifischen Gewichtes durch höhere oder niedrigere Temperatur ist in einer in meinem „Taschenbuch für die Sodafabrikation“, 2. Aufl., S. 156 und 157, gegebenen Tabelle abzulesen.

(Hierher siehe die Tabelle S. 36 u. 37.)

Pickering (Bericht d. deutsch. chem. Ges. 1893, S. 278) giebt folgende Volumgewichte von Salzsäuren bei 15° , aber berechnet auf Wasser von $15^\circ = 1$ (und anscheinend ohne Correctur für den luftleeren Raum).

Spec. Gew. bei $\frac{15^0}{15^0}$	Proc. HCl	Spec. Gew. bei $\frac{15^0}{15^0}$	Proc. HCl
1,03150	6,382	1,19703	39,831
1,07255	14,788	1,20207	41,212
1,09675	19,688	1,20430	41,901
1,12479	25,260	1,21076	43,136
1,17138	34,464	1,21479	44,345
1,18687	37,596		

Die specifische Wärme von Salzsäuren ist nach Hammerl (Compt. rend. 89, 902) bei verschiedenen Concentrationen wie folgt:

Gew.-Proc. HCl	Spec. Wärme	Gew.-Proc. HCl	Spec. Wärme
32,37	0,6260	18,30	0,7502
28,18	0,6602	12,50	0,8132
25,37	0,6797	6,53	0,8983
23,82	0,6895	4,8	0,9310

Die Salzsäure ist eine sehr starke Säure, welche auch in sehr großer Verdünnung noch das Lackmuspapier röthet und stark sauer schmeckt. Sie löst die meisten Metalloxyde unter Bildung von Chloriden, und ebenso auch viele Metalle, unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoffgas; vor allem sämtliche Metalle, welche auch durch verdünnte Schwefelsäure aufgelöst werden. Auch das Blei, welches von verdünnter Schwefelsäure so gut wie gar nicht angegriffen wird, wird von Salzsäure, wenn sie etwas concentrirt und heiß ist, sehr schnell corrodirt und aufgelöst, und es sind daher bleierne Gefäße, Röhren u. dgl. bei ihrer Condensation oder Verwendung möglichst zu vermeiden.

Ungemein wichtig ist die Wirkung, welche die Salzsäure auf sauerstoffreichere Oxyde ausübt, nämlich auf die Superoxyde des Mangans, des Bleies, die Chromsäure und ihre Salze, die Salpetersäure zc. In allen diesen Fällen wirkt, zum Theil erst beim Erhitzen, der beim Auflösen des Metalles oder bei der Salpetersäure durch deren Zerlegung frei werdende active Sauerstoff auf die überschüssige Salzsäure ein, wodurch neben Wasser freies Chlor entsteht. Hierauf beruht die industrielle Darstellung des Chlors und seiner Präparate; sowie auch die lösende Wirkung des Königswassers, d. h. einer Mischung von Salpetersäure und Salzsäure auf Gold, Platin zc. Die Salzsäure treibt auch die meisten anderen Säuren aus ihren Salzen aus; viele Silicate, namentlich die Zeolithe, und auch künstlich dargestellte (Schlacken) werden durch Digestion mit Salzsäure unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure zerlegt, am leichtesten natürlich die in Wasser löslichen des Kaliums und Natriums. Phosphorsäure, Bor säure, Kohlensäure zc. werden sehr häufig durch Salzsäure abgeschieden. Selbst die Schwefelsäure erweist sich unter gewissen Umständen der Salzsäure gegenüber als die schwächere Säure, obwohl sie wegen ihrer größeren Feuerbeständigkeit und Verwandtschaft zum Wasser die letztere meist anstreibt. Julius Thomsen hat auf thermochemischem Wege gezeigt, daß in verdünnter Lösung die Salzsäure die doppelte Avidität der Schwefelsäure besitzt, d. h. bei gleichen Aequivalenten ihr $\frac{2}{3}$ der

Specifische Gewichte von reiner Salzfäure bei 15° C., reducirt auf luftleeren Raum.
(Lunge und Marshlewski.)

Volumen Gew. bei 15° 4 ^e (luftl. R.)	Grade Baumé	Temper- metere- Grade	100 Gew. Theile, entsprechen bei Gemisch reiner Säure										1 Liter enthält Kilogramm Säure von					
			reines HCl	Procent									reines HCl	18° B.	19° B.	20° B.	21° B.	22° B.
				18 grad. Säure	19 grad. Säure	20 grad. Säure	21 grad. Säure	22 grad. Säure										
1,000	0,0	0	0,16	0,57	0,53	0,49	0,47	0,45	0,0016	0,0057	0,0053	0,0049	0,0047	0,0045				
1,005	0,7	0,5	1,15	4,08	3,84	3,58	3,42	3,25	0,012	0,041	0,039	0,036	0,034	0,033				
1,010	1,4	1	2,14	7,60	7,14	6,66	6,36	6,04	0,022	0,077	0,072	0,067	0,064	0,061				
1,015	2,1	1,5	3,12	11,08	10,41	9,71	9,27	8,81	0,032	0,113	0,106	0,099	0,094	0,089				
1,020	2,7	2	4,13	14,67	13,79	12,86	12,27	11,67	0,042	0,150	0,141	0,131	0,125	0,119				
1,025	3,4	2,5	5,15	18,30	17,19	16,04	15,30	14,55	0,053	0,188	0,176	0,164	0,157	0,149				
1,030	4,1	3	6,15	21,85	20,53	19,16	18,27	17,38	0,064	0,225	0,212	0,197	0,188	0,179				
1,035	4,7	3,5	7,15	25,40	23,87	22,27	21,25	20,20	0,074	0,263	0,247	0,231	0,220	0,209				
1,040	5,4	4	8,16	28,99	27,24	25,42	24,25	23,06	0,085	0,302	0,283	0,264	0,252	0,240				
1,045	6,0	4,5	9,16	32,55	30,58	28,53	27,22	25,88	0,096	0,340	0,320	0,298	0,284	0,270				
1,050	6,7	5	10,17	36,14	33,95	31,68	30,22	28,74	0,107	0,380	0,357	0,333	0,317	0,302				
1,055	7,4	5,5	11,18	39,73	37,33	34,82	33,22	31,59	0,118	0,419	0,394	0,367	0,351	0,333				
1,060	8,0	6	12,19	43,32	40,70	37,97	36,23	34,44	0,129	0,459	0,431	0,403	0,384	0,365				
1,065	8,7	6,5	13,19	46,87	44,04	41,09	39,20	37,27	0,141	0,499	0,469	0,438	0,418	0,397				
1,070	9,4	7	14,17	50,35	47,31	44,14	42,11	40,04	0,152	0,539	0,506	0,472	0,451	0,428				
1,075	10,0	7,5	15,16	53,87	50,62	47,22	45,05	42,84	0,163	0,579	0,544	0,508	0,484	0,460				
1,080	10,6	8	16,15	57,39	53,92	50,31	47,99	45,63	0,174	0,620	0,582	0,543	0,518	0,493				
1,085	11,2	8,5	17,13	60,87	57,19	53,36	50,90	48,40	0,186	0,660	0,621	0,579	0,552	0,523				

1,095	12,4	9,5	19,06	67,73	63,64	59,37	56,64	53,86	0,209	0,742	0,697	0,650	0,620	0,590
1,100	13,0	10	20,01	71,11	66,81	62,33	59,46	56,54	0,220	0,782	0,735	0,686	0,654	0,622
1,105	13,6	10,5	20,97	74,52	70,01	65,32	62,32	59,26	0,232	0,823	0,774	0,722	0,689	0,655
1,110	14,2	11	21,92	77,89	73,19	68,28	65,14	61,94	0,243	0,865	0,812	0,758	0,723	0,687
1,115	14,9	11,5	22,86	81,23	76,32	71,21	67,93	64,60	0,255	0,906	0,851	0,794	0,757	0,719
1,120	15,4	12	23,82	84,64	79,53	74,20	70,79	67,31	0,267	0,948	0,891	0,831	0,793	0,754
1,125	16,0	12,5	24,78	88,06	82,74	77,19	73,64	70,02	0,278	0,991	0,931	0,868	0,828	0,788
1,130	16,5	13	25,75	91,50	85,97	80,21	76,52	72,76	0,291	1,034	0,972	0,906	0,865	0,822
1,135	17,1	13,5	26,70	94,88	89,15	83,18	79,34	75,45	0,303	1,077	1,011	0,944	0,901	0,856
1,140	17,7	14	27,66	98,29	92,35	86,17	82,20	78,16	0,315	1,121	1,053	0,982	0,937	0,891
1,1425	18,0		28,14	100,00	93,95	87,66	83,62	79,51	0,322	1,143	1,073	1,002	0,955	0,908
1,145	18,3	14,5	28,61	101,67	95,52	89,13	85,02	80,84	0,328	1,164	1,094	1,021	0,973	0,926
1,150	18,8	15	29,57	105,08	98,73	92,11	87,87	83,55	0,340	1,208	1,135	1,059	1,011	0,961
1,152	19,0		29,95	106,43	100,00	93,30	89,01	84,63	0,345	1,226	1,152	1,075	1,025	0,975
1,155	19,3	15,5	30,55	108,58	102,00	95,17	90,79	86,32	0,353	1,254	1,178	1,099	1,049	0,997
1,160	19,8	16	31,52	112,01	105,24	98,19	93,67	89,07	0,366	1,299	1,221	1,139	1,087	1,033
1,163	20,0		32,10	114,07	107,17	100,00	95,39	90,70	0,373	1,326	1,246	1,163	1,109	1,054
1,165	20,3	16,5	32,49	115,46	108,48	101,21	96,55	91,81	0,379	1,345	1,264	1,179	1,125	1,070
1,170	20,9	17	33,46	118,91	111,71	104,24	99,43	94,55	0,392	1,391	1,307	1,220	1,163	1,106
1,171	21,0		33,65	119,58	112,35	104,82	100,00	95,09	0,394	1,400	1,316	1,227	1,171	1,113
1,175	21,4	17,5	34,42	122,32	114,92	107,22	102,28	97,26	0,404	1,437	1,350	1,260	1,202	1,143
1,180	22,0	18	35,39	125,76	118,16	110,24	105,17	100,00	0,418	1,484	1,394	1,301	1,241	1,180
1,185	22,5	18,5	36,31	129,03	121,23	113,11	107,90	102,60	0,430	1,529	1,437	1,340	1,279	1,216
1,190	23,0	19	37,23	132,30	124,30	115,98	110,63	105,20	0,443	1,574	1,479	1,380	1,317	1,252
1,195	23,5	19,5	38,16	135,61	127,41	118,87	113,40	107,83	0,456	1,621	1,523	1,421	1,355	1,289
1,200	24,0	20	39,11	138,98	130,58	121,84	116,22	110,51	0,469	1,667	1,567	1,462	1,395	1,326

Basis entzieht. Boussingault (Compt. rend. 78, 593) hat directe Versuche über die Zersetzung von Sulfaten durch HCl bei höherer Temperatur angestellt. Besonders beweisend sind aber die Ergebnisse, welche C. Hensgen (Ber. der deutsch. chem. Ges. 9, 1671) bei der Einwirkung von trockener gasförmiger Salzsäure auf verschiedene Sulfate enthielt. Kaliumsulfat wird dabei weder in der Kälte, noch bei 100° merklich zersetzt, aber etwas unter Dunkelrothgluth trat fast quantitative Zersetzung in Chlormetall und freie Schwefelsäure ein. Ebenso verhält sich entwässertes Natriumsulfat; dagegen krystallisiertes Glaubersalz ($\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$) geht durch einen Strom von Salzsäuregas schon bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei -17° vollständig in Chlornatrium über, indem es zuerst in seinem Krystallwasser schmilzt und dann die Temperatur auf 53 bis 55° steigt. Ebenso vollständig wurde Lithiumsulfat zersetzt; fast, aber nicht ganz vollständig, die Sulfate des Bariums, Strontiums und Calciums. Entwässertes oder nur ein Molekül Wasser enthaltendes Kupfersulfat scheint mit trockener Salzsäure ein Additionsproduct von der Formel $\text{CuSO}_4 + 2\text{HCl}$ zu bilden, welches an trockener Luft über Aetzkalk seine Salzsäure wieder vollständig, aber in einem Luftstrome oder in Sauerstoff erhitzt freies Chlor und Wasser abgibt, und wahrscheinlich eine wichtige Rolle in dem Deacon'schen Chlorbereittingsverfahren spielt. Man darf bei diesen Versuchen nicht außer Acht lassen, daß dabei die Sulfate einem großen Ueberschuß von Salzsäure in einer Atmosphäre dieses Gases ausgesetzt waren. Unter gewöhnlichen Umständen verläuft die Reaction anders. Wenn man ein Chlorid, also z. B. Chlornatrium, mit Schwefelsäure übergießt, so wird die Salzsäure jedenfalls theilweise frei und kann bei Erhöhung der Temperatur vollständig ausgetrieben werden, indem nach Austreibung der freien Salzsäure die Schwefelsäure auf einen neuen Theil des Chlorids zersetzend einwirken kann.

Die Salzsäure wirkt schon in Mengen von weniger als 0,5 Proc. fäulnißverhindernd (N. Sieber, Liebig's Jahrb. 1879, S. 1020); dafür aber ist sie auch ein starkes Pflanzengift und ist demnach ein sehr schädlicher Bestandtheil der aus chemischen Fabriken entweichenden Kamingase oder des „Hüttenrauches“. Insofern diese Wirkung mit derjenigen der schwefligen Säure zusammenfällt, ist diese Frage schon Bd. I, S. 55 und 94 besprochen worden; wir kommen aber bei der Condensation der Salzsäure (Cap. 7) darauf zurück.

Die Wirkung der Salzsäure auf den thierischen Organismus untersuchte besonders Lehmann (Arch. f. Hygiene 1886, S. 16). Schon bei 0,01 Proc. Salzsäuregas in der Luft zeigten sich Reizerscheinungen; bei 0,1 bis 0,15 Proc. starben Thiere in wenigen Stunden. Ein kräftiger Mann fand die Luft schon bei 0,004 Proc. HCl unerträglich; keinesfalls sollte die Luft in Fabriken je über 0,01 Proc. enthalten.

IV. Kohlenfaures Natron.

Geschichtliches.

Die Soda, das jetzt technisch wichtigste aller Mineralsalze (wenn wir das Kochsalz ausnehmen), ist dies keineswegs immer gewesen, obwohl sie schon seit dem grauesten Alterthume bekannt gewesen zu sein scheint. Im alten Testamente wird schon eine Substanz erwähnt, welche zum Reinigen diente und mit Essig aufbraute, und zwar unter dem Namen „neter“. Augenscheinlich war dies dasselbe ägyptische Wort, welches von den Griechen als *ντρον*, von den Römern als „nitrum“ bezeichnet wurde, und von dem es jetzt ganz unzweifelhaft feststeht, daß es nicht Salpeter, sondern Soda bedeuten soll (Kopp, Geschichte der Chemie 4, 23). Das Wort „natron“ ist erst seit dem 15. Jahrhundert in Europa zur Bezeichnung des natürlich vorgefundenen oder aus Pflanzen dargestellten Alkalicarbonats üblich. Die Araber bezeichnen dieses zuweilen als „nitrum“, öfter aber als „kali“ oder „alkali“, und auch der Ausdruck „soda“ kommt schon bei Geber vor. Alle drei Ausdrücke: Natron, Kali und Soda, bezeichneten also dasselbe, nämlich fixes Alkali irgend welcher Herkunft. Das, was wir heute Kali und Natron, resp. deren Salze, nennen, wurde damals regelmäßig verwechselt, oder nur für Modificationen eines und desselben Stoffes gehalten. Der erste, welcher eine Verschiedenheit zwischen beiden erkannte, war Stahl (1702); doch stellte erst Duhamel 1736 es vollkommen fest, daß die Basis des Kochsalzes eine eigenthümliche, von der des „Weinsteinfalzes“ verschiedene sei. Immerhin wollten verschiedene Chemiker den Unterschied zwischen „vegetabilischem“ und „mineralischem“ (der letztere Name wurde der Basis des Kochsalzes 1759 von Marggraf gegeben) Alkali noch nicht zugeben, und noch 1782 stellte die Göttinger Societät eine darauf bezügliche Preisfrage; doch können wir um diese Zeit den Punkt als endgültig entschieden annehmen (Kopp a. a. D.).

Eigenschaften der Natriumcarbonate.

Das wasserfreie Natriumcarbonat hat die Formel Na_2CO_3

	Moleculargewicht	Procent
Na_2O	62,1	58,53
CO_2	44	41,47
	<hr/> 106,1	<hr/> 100,00

Es ist ein weißes, undurchsichtiges Salz, vom Vol.-Gew. 2,407 bei 20° (Favre und Balfon), 2,6459 (Karsten), 2,509 (Fihol); nach Quincke von 2,509 bei 0°, von 2,041 beim Schmelzpunkt. Es schmilzt in der Glühhitze (nach Carnelley, Journ. Chem. Soc. 1878, 2, 280 bei 814°; nach Le Chatelier bei 810°, nach Victor Meyer und Riddle, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, S. 2449, aber erst bei 1098°); es verliert dabei etwas Kohlenäure, nämlich nach

früheren Angaben bei Gelbgluth 1,34 bis 1,38 Proc.; bei Rothgluth wird die CO_2 bis auf 0,54 Proc. wieder aufgenommen. Beim Erhitzen mit dem Gebläse steigt der Kohlen säureverlust bis auf 1,75 Proc., wenn das Salz sich in der an Kohlen säure reichen Atmosphäre der Verbrennungsgase befindet; andernfalls steigt der Verlust proportional der Zeit des Glühens. Wasserdampf treibt aus der in Platin schmelzenden Soda durch Bildung von Natronhydrat Kohlen säure aus. Kohle zerlegt sich mit ihr beim Weißglühen in Natrium und Kohlen säure; Schwefel wirkt darauf bei 275° unter Bildung von Schwefelnatrium und Natriumthiosulfat.

Eine genaue Untersuchung über die Veränderung des Natriumcarbonats beim Glühen (die namentlich mit Bezug auf den Gebrauch dieses Salzes als Ursubstanz für die Titerstellung von Normal säure von Wichtigkeit ist) rührt von Dittmar her (J. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 733). Beim Erhitzen zur Rothgluth in einem Platintiegel im Wasserstoffströme entstand ein Gemenge von Na_2CO_3 mit 11,9 bis 20 Proc. NaOH . Bei zwei stündigem Erhitzen in einem Platinschiffchen, das sich in einem durch einen Muffelofen hellglühend gemachten Porzellanrohre befand, entstand im Stickstoffströme ein Gemenge von 98,168 Na_2CO_3 mit 1,759 Na_2O . Diese Dissociation läßt sich vollkommen vermeiden, wenn man die Soda nicht weit über ihren Schmelzpunkt in einer Kohlen säure-Atmosphäre erhitzt; es hinterbleibt dann vollkommen reines Na_2CO_3 als fast durchsichtiges und kaum hygroskopisches Glas, sehr geeignet als Titer substanz. Bei der Temperatur des Gasgebläses ist die Dissociation nicht ganz zu vermeiden, vielleicht in Folge von Diffusion im Wasserstoff durch den Platintiegel hindurch. Die Beobachtungen von Pickering (Journ. Chem. Soc. 51, 72) stimmen im Wesentlichen damit überein.

Die Bildungswärme von 1 Mol. Na_2CO_3 aus den Elementen Na_2 , C und O_3 ist + 270,2 W.-E. Die Neutralisationswärme von CO_2 mit 2 NaOH = + 20,2 W.-E. Die Lösungswärme von 1 Mol. Na_2CO_3 in 400 Mol. H_2O ist + 5,5 W.-E.

Ueber die Schädlichkeit von Sodastaub und Ammoniak für den Pflanzenwuchs berichten Römer, Haselhoff und König (Chem.-Ztg. 1892, Rep. 228).

Im reinen Zustande wird das Natriumcarbonat durch Erhitzen von reinem krystallisirten 10fach gewässerten Salz erhalten, was jedoch einigermaßen un bequem ist, weil dieses Salz erst in seinem Krystallwasser schmilzt. Besser ist es daher, es durch Glühen aus dem Natriumbicarbonat zu erhalten, um so mehr, als sich dieses letztere sehr leicht durch Auswaschen des künstlichen Salzes mit destillirtem Wasser völlig rein darstellen läßt, und ohnehin das 10fach gewässerte Salz im reinen Zustande am bequemsten auf diese Weise und durch Wiederauflösen der calcinirten reinen Soda zu erhalten ist.

Mit Wasser zusammengebracht erhitzt sich das trockene Natriumcarbonat und löst sich dann. Aus der Lösung krystallisirt es mit verschiedenem Wassergehalt, 1. je nach der Temperatur, bei welcher die Lösung eingedampft wird; 2. je nachdem die kochend bereitete Lösung bei freiem, bei gehindertem oder doch beschränktem Luftzutritt erkalteet. Die verschiedenen Hydrate sind folgende:

1. Einfach gewässertes Salz, $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$. (Moleculargewicht 124,1; 85,49 Proc. Na_2CO_3 , 14,51 Proc. H_2O). Natürlich vorkommend als Thermonatrit. Härte 1 bis 1,5, spec. Gew. 1,5 bis 1,6. Fällt beim Einkochen der wässerigen Lösung nieder; krystallisirt auch beim Erkalten der gesättigten wässerigen Lösung bei einer Temperatur von über 30° , oder wenn man das 10fach gewässerte Salz einige Zeit lang im Krystallwasser geschmolzen erhält. Nach Thomson (Ver. d. deutsch. chem. Ges. 9, 2042) ist jedoch das in diesem Falle entstehende Salz zweifach gewässertes Natriumcarbonat, welches an trockener Luft sehr leicht 1 Mol. Wasser verliert.

Das einfach gewässerte Salz bleibt auch beim Verwittern der wasserreicheren Verbindungen bei $37,5^\circ$ an der Luft zurück. Es bildet Krystalle des rhombischen Systems, theils nach der Basis oder dem Makropinakoid tafelförmig, theils durch die Ausdehnung der Basis und des Brachypinakoides prismatisch werdend. Beim Erwärmen schmilzt es nicht, sondern verliert sein Wasser zwischen 87 und 100° und zerfällt dabei zum zarten Pulver. An der Luft nimmt es Wasser und Kohlenensäure auf und geht dabei schließlich in „Urao“ über (s. u.). Bei 104° löst es sich weniger reichlich in Wasser als bei 38° ; beim Kochen der bei dieser Temperatur gesättigten Lösung scheidet sich ein Theil des Salzes ab und löst sich beim Abkühlen in verschlossenem Gefäße wieder auf; bei 15 bis 20° enthält diese Lösung auf 100 Thle. Wasser 52,41 Thle. Na_2CO_3 (s. u.).

2. Zweifach gewässertes Salz, $\text{Na}_2\text{CO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$. Von Thomson aufgefunden; vergl. bei dem vorigen.

3. Dreifach gewässertes Salz, $\text{Na}_2\text{CO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$, findet sich nach Schickendantz als Efflorescenzen an trockenen Stellen der Betten der Cordilleren-Flüsse. Verliert beim Aufbewahren 1 Mol. Wasser.

4. Fünffach gewässertes Salz, $\text{Na}_2\text{CO}_3, 5\text{H}_2\text{O}$ (mit 45,89 Proc. H_2O) entsteht aus dem 10fach gewässerten Salze beim Verwittern an der Luft bei $12\frac{1}{2}^\circ$; auch beim Schmelzen desselben Salzes und Abgießen der Flüssigkeit krystallisirt es über 33° aus der letzteren.

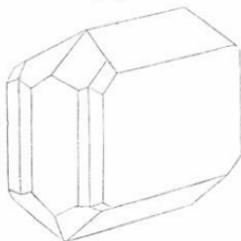
5. Sechsfach gewässertes Salz, von Mitscherlich aus der Lösung von Na_2S an der Luft erhalten.

6. Siebenfach gewässertes Salz, $\text{Na}_2\text{CO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$ (Mol.-Gew. 232,1; enthält 26,75 Proc. Na_2O , 18,96 Proc. CO_2 , 54,29 Proc. H_2O). Erhalten beim langsamen Erkalten des bis zum Schmelzen erhitzten 10fach gewässerten Salzes, oder aus einer in der Wärme gesättigten wässerigen Lösung, besonders schön bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natriumnitrat und Chlornatrium, immer jedoch nur bei beschränktem Luftzutritt, weil sonst das 10fach gewässerte Salz entsteht. Es krystallisirt nach Poewel in zwei verschiedenen Modificationen:

a) Beim längeren Kochen einer gesättigten wässerigen Lösung, Krystallisiren lassen bei 10 bis 15° bei beschränktem Luftzutritt und Ueberzichten der Flüssigkeit mit vorher erwärmtem Weingeist bilden sich klare durchsichtige Rhomboeder, welche an der Luft rasch milchweiß werden und sich erwärmen, indem sie durch Krystallisation der eingeschlossenen Mutterlauge zu 10fach gewässertem Salz erhärten. Diese Modification ist sehr wenig haltbar.

b) Das gewöhnliche Salz, welches auch von Thomson, Kammelsberg und Marnignac erhalten worden ist, krystallisiert aus heißgefättigten Sodablösungen beim Abkühlen in verkorkten Flaschen, am besten zwischen 0 und 10°; zuweilen auch an freier Luft.

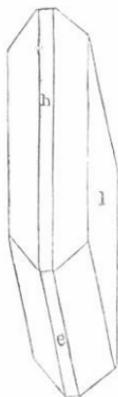
Fig. 7.



Rechtwinkelige vierseitige Tafeln des rhombischen Systems (Fig. 7), gebildet durch vorherrschend entwickelte $\infty P \infty$, welche an den Seiten viele Modificationen zeigen. Spec. Gew. 1,51. Schmilzt in der Hitze nicht ganz vollständig. Verwittert an trockener Luft und löst bei 30° oder neben Vitriolöl einfach gewässertes Salz.

7. Zehnfach gewässertes Salz, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, bildet die gewöhnliche Krystallsoda, wie sie an freier Luft beim Erkalten der concentrirten Lösungen anschießt und fabrikmäßig dargestellt wird. Mol.-Gew. 286,1; enthält 21,71 Proc. Na_2O , 15,37 Proc. CO_2 , 62,92 Proc. H_2O . Wird aus den Krystallen des Handels im völlig reinen Zustande durch wiederholtes Umkrystallisiren erhalten, das erste Mal am besten mit Zusatz von $\frac{1}{1000}$ Kalk, welcher beim Niederfallen als Carbonat die Lauge klärt, was man fortsetzt, bis es völlig frei von Chlorid und Sulfat ist; am besten arbeitet man mit gestörter Krystallisation, weil das feinkörnig niederfallende Salz sich leichter von der Mutterlauge völlig befreien läßt. Nach Kalkston soll es aus unreiner Soda durch Decken mit concentrirter reiner Sodablösung erhalten werden. Am zweckmäßigsten erhält man es für analytische Zwecke aus dem Natriumbicarbonat, welches wegen seiner verhältnißmäßig schweren Löslichkeit sich im Zustande von feinem Pulver leicht durch Auswaschen mit destillirtem Wasser völlig frei von Chlorid und Sulfat darstellen läßt, und

Fig. 8.



beim Trocknen und Glühen chemisch reines Na_2CO_3 zurückläßt, aus welchem man durch Auflösen und Krystallisiren dann das reine Salz mit 10 Mol. Krystallwasser erhält.

Es bildet wasserhelle, durchsichtige Krystalle des monoklinischen Systems, Fig. 8; die stumpfe Kante ist meist stark abgestumpft (l), so daß der Habitus der Krystalle tafelförmig wird; seltener findet sich eine Abstumpfung der scharfen Kante h. Spaltbar am besten nach h, unvollkommener nach e.

Specifisches Gewicht nach verschiedenen Forschern: 1,423 bis 1,475. Schmilzt bei 34° in seinem Krystallwasser unter Ausscheidung von einfach gewässertem Salz zu einer Flüssigkeit, welche mehr als 10 Mol. Wasser enthält und bei 33,5° wieder gefriert. Verwittert schnell an der Luft, aber nicht mehr bei einer Temperatur von 6 bis 12°, wenn der Thaupunkt 2,8 bis 3,9° unter der Luft-Temperatur liegt; bei diesem Feuchtigkeitsgehalte zieht vielmehr wasserfreie Soda in sechs Wochen nahezu 10 Mol. Wasser an. Wenn die Krystallsoda bei 12,5° verwittert, so bleibt fünfmal gewässertes, bei 38° einfach gewässertes Salz; letzteres auch im Vacuum neben Vitriolöl oder Kalk und Chlorcalcium. Beim Krystallisiren dieses Salzes aus seiner Lösung wird so viel Wärme frei, daß die Anfangstemperatur von 30° lange constant bleibt.

8. Ein 15fachgewässertes Salz mit 71,79 Proc. Wasser krystallisiert aus einer gesättigten Lösung bei -20° .

Löslichkeit des Natriumcarbonats.

Das wasserfreie Natriumcarbonat löst sich in Wasser unter Freiwerden von Wärme, das zehnfach gewässerte unter Wärmeabsorption; beim Vermischen von 40 Thln. Sodakrystallen mit 100 Thln. Wasser sinkt die Temperatur um 0° , nie jedoch unter -2° , weil dies der Gefrierpunkt der wässrigen Lösung ist. Das Maximum der Löslichkeit scheint für Lösungen, welche zehnfach gewässertes Natriumcarbonat auszuscheiden vermögen (also unter gewöhnlichen Umständen) beim Schmelzpunkte dieses Salzes (34°) zu liegen; darüber sinkt die Löslichkeit. Nach Coewel lösen 100 Thle. Wasser bei

0	10	15	20	25	30	38	104 ⁰
6,97	12,06	16,20	21,71	28,50	37,24	51,67	45,47 Na ₂ SO ₃ ,

entsprechend:

21,33	40,94	63,20	92,82	149,13	273,64	1142,17	539,63 Na ₂ CO ₃ + 10 H ₂ O.
-------	-------	-------	-------	--------	--------	---------	---

Nach Mulder lösen 100 Thle. Wasser an Na₂CO₃ bei:

0	5	10	15	20	30	32	46	32,5 ⁰
7,1	9,5	12,6	16,5	21,4	28,0	38,1	46,6	59 Thle.

zwischen

34 und 79	80	85	90	95	100 ⁰
46,2	45,9	45,7	45,6	45,4	45 Thle.

Der Siedepunkt der gesättigten Lösung ist nach Mulder 105° , nach Fremers 106° .

1. Gehalt der Lösungen von Natriumcarbonat nach Gerlach bei 15° .

Procentgehalt in 100 Gew.-% Thln. der Lösung	Specif. Gew. der Lösung für Na ₂ CO ₃	Specif. Gew. der Lösung für Na ₂ CO ₃ + 10 H ₂ O	Procentgehalt in 100 Gew.-% Thln. der Lösung	Specif. Gew. der Lösung für Na ₂ CO ₃	Specif. Gew. der Lösung für Na ₂ CO ₃ + 10 H ₂ O
1	1,01050	1,004	20	—	1,078
2	1,02101	1,008	21	—	1,082
3	1,03151	1,012	22	—	1,086
4	1,04201	1,016	23	—	1,090
5	1,05255	1,420	24	—	1,094
6	1,06309	1,023	25	—	1,099
7	1,07369	1,027	26	—	1,103
8	1,08430	1,031	27	—	1,106
9	1,09500	1,035	28	—	1,110
10	1,10571	1,039	29	—	1,114
11	1,11655	1,043	30	—	1,119
12	1,12740	1,047	31	—	1,123
13	1,13845	1,050	32	—	1,126
14	1,14950	1,054	33	—	1,130
15	—	1,058	34	—	1,135
16	—	1,062	35	—	1,139
17	—	1,066	36	—	1,143
18	—	1,070	37	—	1,147
19	—	1,084	38	—	1,150

2. Nach Schiff (Ann. Chem. Pharm. 108, 334) Temperatur 23°.

Specif. Gew.	Procente an krystallisirtem Salz	Procente an wasserfreiem Salz	Specif. Gew.	Procente an krystallisirtem Salz	Procente an wasserfreiem Salz
1,0038	1	0,370	1,1035	26	9,635
1,0076	2	0,747	1,1076	27	10,005
1,0114	3	1,112	1,1117	28	10,376
1,0153	4	1,482	1,1158	29	10,746
1,0192	5	1,853	1,1200	30	11,118
1,0231	6	2,223	1,1242	31	11,488
1,0270	7	2,594	1,1284	32	11,859
1,0309	8	2,965	1,1326	33	12,230
1,0348	9	3,335	1,1368	34	12,600
1,0388	10	3,706	1,1410	35	12,971
1,0428	11	4,076	1,1452	36	13,341
1,0468	12	4,447	1,1494	37	13,712
1,0508	13	4,817	1,1536	38	14,082
1,0548	14	5,188	1,1578	39	14,453
1,0588	15	5,558	1,1620	40	14,824
1,0628	16	5,929	1,1662	41	15,195
1,0668	17	6,299	1,1704	42	15,566
1,0708	18	6,670	1,1746	43	15,936
1,0748	19	7,041	1,1788	44	16,307
1,0789	20	7,412	1,1830	45	16,677
1,0830	21	7,782	1,1873	46	17,048
1,0871	22	8,153	1,1916	47	17,418
1,0912	23	8,523	1,1959	48	17,789
1,0953	24	8,894	1,2002	49	18,159
1,0994	25	9,264	1,2045	50	18,530

3. Volumina der 5-, 10- und 15-procentigen Lösungen von Na_2CO_3 zwischen 0° und ihren Siedepunkten (Gerlach, Specificisches Gewicht der Salzlösungen 1879, S. 108). Das Volum bei 0° = 10 000:

Temperaturgrad	5 Procent	10 Procent	15 Procent
0°	10 000	10 000	10 000
5	10 008	10 014	10 016
10	10 018,5	10 029	10 032,5
15	10 031	10 045	10 051
20	10 045	10 062	10 070
25	10 062	10 081,5	10 090
30	10 080	10 101	10 112
35	10 099	10 121	10 136
40	10 119	10 144	10 160

Temperaturgrad	5 Procent	10 Procent	15 Procent
45	10 141	10 168	10 185
50	10 165	10 192	10 210
55	10 191	10 220	10 236
60	10 220	10 246	10 263
65	10 249	10 275	10 290
70	10 278	10 304	10 318
75	10 308	10 334	10 348
80	10 339	10 364	10 379
85	10 370	10 395	10 409
90	10 402	10 426	10 439
95	10 433	10 455	10 468
100	20 464	10 488	10 499
Beim Sieden	10 468	10 494	10 510
Temperatur	(100,5 ⁰)	(101,1 ⁰)	(101,8 ⁰)

Ich gebe noch folgende von mir selbst (die zweite nach eigenen Beobachtungen) berechnete Tabellen über die specifischen Gewichte von Sodallösungen, A. bei 15⁰, B. bei 30⁰; die zweite ist bestimmt für so concentrirte Lösungen, daß dieselben bei gewöhnlicher Temperatur nicht bestehen können. Eine Tabelle zur Reduction der gefundenen specifischen Gewichte auf anderen Temperaturen findet sich in meinem „Taschenbuch für die Sodaindustrie“ 2c. 2. Aufl., S. 178.

A. Specifische Gewichte von Lösungen von kohlensaurem Natron bei 15⁰.

Specif. Gewicht	Baumé	Denjimeter-Grade	Gew. = Proc.		1 cbm enthält Kilogramme	
			Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ , 10aq.	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ , 10aq.
1,007	1	0,7	0,67	1,807	6,8	18,2
1,014	2	1,4	1,33	3,587	13,5	36,4
1,022	3	2,2	2,09	5,637	21,4	57,6
1,029	4	2,9	2,76	7,444	28,4	76,6
1,036	5	3,6	3,43	9,251	35,5	95,8
1,045	6	4,5	4,29	11,570	44,8	120,9
1,052	7	5,2	4,94	13,323	52,0	140,2
1,060	8	6,0	5,71	15,400	60,5	163,2
1,067	9	6,7	6,37	17,180	68,0	183,3
1,075	10	7,5	7,12	19,203	76,5	206,4
1,083	11	8,3	7,88	21,252	85,3	230,2
1,091	12	9,1	8,62	23,248	94,0	253,6
1,100	13	10,0	9,43	25,432	103,7	279,8
1,108	14	10,8	10,19	27,482	112,9	304,5
1,116	15	11,6	10,95	29,532	122,2	329,6
1,125	16	12,5	11,81	31,851	132,9	358,3
1,134	17	13,4	12,43	33,600	140,0	381,0
1,142	18	14,2	13,16	35,493	150,3	405,3
1,152	19	15,2	14,24	38,405	164,1	442,4

B. Gehalt concentrirter Lösungen von kohlensaurem Natron bei 30°.

Specif. Gewicht bei 30°	Baumé-Grade	Densimeter-Grade	Gew. = Proc.		1 Liter enthält Gramm	
			Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ , 10aq.	Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ , 10aq.
1,308	34	30,8	27,97	75,48	365,9	987,4
1,297	33	29,7	27,06	73,02	351,0	947,1
1,285	32	28,5	26,04	70,28	334,6	902,8
1,274	31	27,4	25,11	67,76	319,9	863,2
1,263	30	26,3	24,18	65,24	305,4	824,1
1,252	29	25,2	23,25	62,73	291,1	785,4
1,241	28	24,1	22,29	60,15	276,6	746,3
1,231	27	23,1	21,42	57,80	263,7	711,5
1,220	26	22	20,47	55,29	249,7	673,8
1,210	25	21	19,61	52,91	237,3	640,3
1,200	24	20	18,76	50,62	225,1	607,4
1,190	23	19	17,90	48,31	214,0	577,5
1,180	22	18	17,04	45,97	201,1	542,6
1,171	21	17,1	16,27	43,89	190,5	514,0
1,162	20	16,2	15,49	41,79	180,0	485,7
1,152	19	15,2	14,64	39,51	168,7	455,2
1,142	18	14,2	13,79	37,21	157,5	425,0

Die Löslichkeit von Natriumcarbonat (und Natriumbicarbonat) in Kochsalzlösungen ist von Reich untersucht worden (Monatshefte f. Chemie 1891, 12, 464; J. Soc. Chem. Ind. 1892, p. 346). Aus seinen Beobachtungen leitet er folgende Tabelle für die Löslichkeit von Na₂CO₃ in Kochsalzlösungen ab:

NaCl Proc.	Na ₂ CO ₃ Proc.	NaCl Proc.	Na ₂ CO ₃ Proc.	NaCl Proc.	Na ₂ CO ₃ Proc.
1	16,408	9	11,461	17	9,686
2	15,717	10	11,097	18	9,655
3	15,060	11	10,773	19	9,667
4	14,438	12	10,488	20	9,725
5	13,851	13	10,244	21	9,828
6	13,299	14	10,041	22	9,977
7	12,783	15	9,880		
8	11,864	16	9,772		

Mithin nimmt die Löslichkeit von Na₂CO₃ zuerst mit der Concentration der NaCl-Lösung ab und erreicht ihr Minimum bei 18 Proc. NaCl; mit steigender Concentration der NaCl-Lösung nimmt sie dann wieder ein wenig zu.

Andere Natriumcarbonate.

Vierdrittel=Carbonat, Trona, Urao, $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaHCO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$, mit 41,15 Proc. Na_2O , 38,94 CO_2 , 19,91 H_2O (oder 46,90 Na_2CO_3 , 37,17 NaHCO_3 , 15,93 H_2O). Als in Venezuela vorkommender Urao von Farar (Ann. Chim. [2] 2, 432) und Boussingault (ebend. 29, 110) analysirt, von Mondéjir (Compt. rend. 1887, 104, 1505) künstlich dargestellt und namentlich von Chataud (s. u.) untersucht, der dieses durchaus einheitliche und deutlich charakterisirte Salz in den aus dem Owen's Late dargestellten Producten auffand und nachgewiesen hat, daß es überall den Hauptbestandtheil der „natürlichen Soda“ ausmacht. Es läßt sich durch freiwillige Verdampfung von Lösungen erhalten, die am besten 10,5 g NaHCO_3 , 53 g Na_2CO_3 und 58,5 g NaCl enthalten; selbst Lösungen im reinen Na_2CO_3 , die der Luft längere Zeit ausgesetzt gewesen sind und dabei Kohlensäure aufgenommen haben, geben Krystalle von Urao.

Das specifische Gewicht des Urao ist nach Chataud 2,1473 bei 21,7°. Es bildet glasglänzende, durchscheinende Säulen, deren Krystallform an dem natürlichen Salze von Zepharowicz (Zeitschr. f. Krystallogr. 1887, S. 135) und an dem künstlichen von Hayes (ebend. 1891, S. 654; aus dem Amer. Journ. of Science, Juli 1889, 38, 65) untersucht worden ist. Nach Reiniger (Zeitschr. f. angew. Chemie 1893, S. 573) hat Zepharowicz schon damals, also vor Chataud, auf die richtige Zusammensetzung des Urao hingewiesen.

Natriumsesquicarbonat, anderthalbfach kohlensaures Natron, $2\text{Na}_2\text{O}, 3\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Na}_2\text{CO}_3, 2\text{NaHCO}_3$ oder $\text{Na}_4\text{H}_2\text{C}_3\text{O}_9$. Nach Laproth u. A. sollte die „Trona“ (s. u.) aus solchem Sesquicarbonat mit 3 Mol. H_2O bestehen, das dann 37,85 Proc. Na_2O , 40,22 CO und 21,93 H_2O enthalten müßte, aber Chataud (s. u. bei „Natürlicher Soda“) hat nachgewiesen, daß keine der zahlreichen in der Literatur zerstreuten Analysen auf diese Formel paßt; daß sie vielmehr als Gemenge von „Urao“ mit sehr verschieden großen Mengen der anderen Carbonate zu deuten sind (vergl. auch Zepharowicz und Reiniger's frühere Arbeit, wie oben erwähnt). Auch das Sesquicarbonat, das R. Hermann (Journ. f. prakt. Chem. 26, 216) und F. L. Winkler (Buchner's Rep. f. Pharm. 48, 215) auf künstlichem Wege erhalten haben wollen, existirt nicht; man hat es immer mit Gemengen zu thun. Ebenso ist das technische „Sesquicarbonat“ von Watts und Richards (Engl. Pat. 13001, 1886) schon seiner Formel nach kein solches, sondern Urao. Auch das aus den Mutterlaugen von der Bereitung von Krystallsoda aus Ammoniakerde zu erhaltende Salz hat nach Clemens Winkler (Zeitschr. f. angew. Chemie 1893, S. 446) die Zusammen-

Natriumbicarbonat (Zweifach=kohlensaures Natron): NaHCO_3
 $= \text{CO} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{ONa} \end{matrix}$. Mol.=Gew. 168,1; enthält 36,96 Proc. Na_2O , 52,36 CO_2 , 10,70 H_2O . Stets erhalten durch Einwirkung von Kohlensäure auf das gewöhnliche Natriumcarbonat.

Das Salz tritt in monoklinischen Tafeln (Fig. 9), gewöhnlich zu Krusten vereinigt, auf. Es hat etwas alkalischen Geschmack; verändert, wenn völlig frei

Fig. 9.



von Na_2CO_3 , Curcuma nicht, bläut aber geröthetes Lackmuspapier. Gegenüber Phenolphthalein ist es genau neutral. Specif. Gew. 2,163 bis 2,2208. Verliert beim Glühen Wasser und die Hälfte seiner Kohlen Säure, zusammen 36,86 Proc., indem es in Na_2CO_3 übergeht. Die Krystalle bleiben an trockener Luft unverändert; an feuchter werden sie allmählig undurchsichtig, trübe und alkalisch; das gepulverte Salz findet sich nach einjährigem Aufbewahren an der Luft in sog. anderthalbfach-kohlensaures (Urso, f. vor. S.) verwandelt. Mit etwas Wasser übergossen verliert das Salz an der Luft noch unter 0° , aber um so schneller, je höher die Temperatur ist, Kohlen Säure, bis es in einfach-kohlensaures verwandelt ist und sich als solches gelöst hat. Die Lösung in 14 Thln. Wasser hält sich zwar an der Luft unverändert; im Vacuum entwickelt sie je-

doch fortwährend CO_2 , und verliert 13,94 Proc., also etwa $\frac{1}{4}$ sämmtlicher Kohlen Säure. Bei anhaltendem Kochen entweichen von den 52,3 Proc. CO_2 nach Noje 20,46; schließlich würde einfach kohlensaures Salz bleiben. Schon beim Erhitzen auf 70° entsteht schließlich vier=drittel=kohlensaures Salz. 100 Thle. Wasser lösen nach Poggiale (Ann. Chim. Phys. [3] 8, 468) bei

0	10	20	30	40	50	60	70°
7,92	8,88	9,84	10,80	11,76	12,72	13,68	14,66 Thle.

nach Dibbits (Journ. f. prakt. Chem. [2] 10, 417; im Auszuge Dingl. Journ. 216, 163) seien aber die sämmtlichen Löslichkeitsbestimmungen von Poggiale, wie auch Mulder hervorgehoben hat, durchaus ungenau und unzuverlässig, was schon daraus hervorgeht, daß Poggiale die Löslichkeit des Natriumbicarbonates bis 70° bestimmt hat, bei welcher Temperatur es nicht mehr bestehen kann. Bei 15° ist die Spannung des Kohlen Säuregases in gesättigten Lösungen des Salzes schon 120 mm. Aus seinen genauen, mit besonderer Vorsicht gegen Verlust von Kohlen Säure unternommenen Bestimmungen hat Dibbits folgende Tabelle berechnet:

100 Thle. Wasser lösen:

bei	Theile NaHCO_3	bei	Theile NaHCO_3	bei	Theile NaHCO_3
0°	6,90	9°	8,00	18°	9,30
1	7,00	10	8,15	19	9,40
2	7,10	11	8,25	20	9,60
3	7,20	12	8,40	21	9,75
4	7,35	13	8,55	22	9,90
5	7,45	14	8,70	23	10,05
6	7,60	15	8,85	24	10,20
7	7,70	16	9,00	25	10,35
8	7,85	17	9,15	26	10,50

bei	Theile NaHCO ₃	bei	Theile NaHCO ₃	bei	Theile NaHCO ₃
27 ^o	10,65	39 ^o	12,50	50 ^o	14,45
28	10,80	40	12,70	51	14,65
29	10,95	41	12,90	52	14,85
30	11,10	42	13,05	53	15,00
31	11,25	43	13,20	54	15,20
32	11,40	44	13,40	55	15,40
33	11,55	45	13,55	56	15,60
34	11,70	46	13,75	57	15,80
35	11,90	47	13,90	58	16,00
36	12,05	48	14,10	59	16,20
37	12,20	49	14,30	60	16,40
38	12,35				

In Kochsalzlösungen ist Natriumbicarbonat viel weniger löslich als in Wasser, um so weniger, je höher die Concentration der NaCl-Lösung steigt (dies ist von großer Wichtigkeit für die Ammoniakfodafabrikation!). Nach Reich (s. o. S. 46) erhält man folgende Ergebnisse, wenn man eine gesättigte Lösung von Na₂CO₃ in NaCl-Lösung durch einen Strom Kohlenäure bei 15^o in NaHCO₃ verwandelt:

Proc. NaCl in der ursprüng- lichen Lösung	Proc. Na ₂ CO ₃ in der ursprüng- lichen Lösung	NaHCO ₃ in Lösung nach Be- handlung m. CO ₂	NaHCO ₃ ausgefällt	Proc. Na ₂ CO ₃ ausgefällt als NaHCO ₃
10,642	10,884	2,998	14,252	82,62
15,804	9,782	1,869	13,634	87,95
15,932	9,768	1,847	13,635	88,07
21,618	9,915	1,061	14,653	93,25
23,71	10,34	0,886	15,504	94,6

Natürliches Vorkommen der Soda und der anderen Natriumcarbonate.

Natriumcarbonate finden sich in der Natur weit verbreitet, natürlich stets wasserhaltig und mit anderen Salzen verunreinigt, als Bestandtheile vieler Mineralien und aufgelöst in vielen natürlichen Wässern, namentlich manchen Mineralwässern (Aachen, Karlsbad, Vichy; die Karlsbader Thermen sollen jährlich 6985 Tonnen Na₂CO₃ und 10 285 Tonnen Na₂SO₄ fördern); ferner in den Natronseen von Ungarn, Egypten, Centralafrika, in den Steppen zwischen dem Schwarzen und Kaspischen Meere, in Nordamerika östlich und westlich von den Rocky Mountains, in Mexiko, Südamerika u. c. Ferner auch als Aus-

witterungen (Natron, Trona, Urao) an vielen Orten, namentlich als Krusten in der Nähe solcher Natronseen. Die mit den Sodasalzen beladenen Wässer sammeln sich unter günstigen Umständen zu Teichen und Seen, welche manchmal im Sommer ganz austrocknen und das Salz als Krusten am Boden zurücklassen, meist krystallinisch, mehr oder weniger gefärbt, oft durchscheinend oder durchsichtig. In anderen Fällen kommt es zu einer Bildung von Auswitterungen, indem die Bodenfeuchtigkeit sich im Sommer durch Verdunstung an der Sonne concentrirt, mehr Feuchtigkeit durch Capillarität nachgesaugt wird, und so zuletzt mehr oder weniger starke Ausblühungen von Salzen entstehen, welche oft stark jodhaltig sind.

Ueber die Entstehung der natürlichen Soda lassen sich folgende allgemeine Bemerkungen machen (3. Th. nach Chatard, s. u.). Sie kommt in weit von einander entfernten Verticilitäten vor, die nur ein Gemeinsames zu haben scheinen, nämlich ein sehr trockenes Klima. An den meisten Orten findet sich vulcanisches Gestein aus späteren Perioden, aber dies fehlt in Ungarn und Egypten. Die Trockenheit des Klimas bewirkt, daß die dort entstehende natürliche Soda nicht, wie fast überall, durch die Wasserläufe dem Ocean zugeführt wird, sondern an Ort und Stelle, den tiefsten Stellen, Seen u. dergl. verbleibt, indem das Wasser der Zuflüsse vollständig verdunstet und Abflüsse gar nicht vorhanden sind. Ein so entstehendes Seebecken wird zunächst nur eine concentrirte Lösung der in den Zuflüssen ankommenden Salze vorstellen, in der aber während der Concentration und theilweise gerade durch dieselbe Veränderungen vor sich gehen können. Natriumcarbonat findet sich in vielen Quellwässern, von denen ja manche als alkalische Mineralwässer weltberühmt sind; es gelangt in die Quellen durch die Zersetzung von alkalihaltigem Gestein unter dem vereinigten Einflusse von Luft (mit Kohlensäure) und Wasser, oft auch von Wärme und Druck. Die wässrige Kohlensäure zersetzt allmählig die Silicate und entzieht ihnen die Alkalien und alkalischen Erden als Carbonate. Auf ihrem Wege nach der Erdoberfläche können dann Sulfate und Chloride dazu kommen. Daß in den natürlichen Wässern die Natronsalze meist bedeutend vor den Kalisalzen vorwiegen, kommt theils daher, daß die Natrongesteine meist leichter zersetzlich sind als die Kaligesteine, theils daher, daß die Kalisalze bei der Filtration durch den Erdboden im Gegensatz zu den Natronsalzen größtentheils zurückgehalten werden. Auch durch die Wirkung von Chlornatrium auf Calcium- oder Magnesiumcarbonat kann unter besonderen Umständen Natriumcarbonat entstehen, theils direct (unter Mitwirkung von Kohlensäure, s. u.), theils indirect, vielleicht unter Mitwirkung von aus verwitterndem Pyrit und Kochsalz entstandenem Sulfat, das durch organische Substanz zu Sulfid reducirt wird, welches letztere dann in Carbonat übergeht. Abich schreibt die Bildung der Soda in Armenien der Einwirkung der Pflanzenwelt auf das Chlornatrium des Bodens zu, indem durch Verwesung der Pflanzen Soda in den Boden übergeht.

Der Chatard-Abich'schen Hypothese durchaus ähnlich ist die von A. H. Hooker aufgestellte, von Sickenberger in Chem. Ztg. 1892, S. 1691 mitgetheilte Erklärung der Bildungsweise der egyptischen Trona (Atrun, Natron). Die die Natronseen von Wady Atrun speisenden Quellen enthalten kein Natrium-

carbonat, sondern Sulfat und Chlorid; sie sind mit Algenvegetationen angefüllt. Schon 1 m vor ihrem Austritte beginnen sie Schwefelwasserstoff zu entwickeln, welcher Geruch erst intensiver wird, sich weiterhin aber wieder verliert. Die Algen nehmen dabei eine rothe, dann braune Farbe an, der Schlamm wird erst braun, dann schwarz. Thiere konnten im Wasser der Seen nicht gefunden werden. (Die rothe Farbe rührt hier also nicht von der unten zu erwähnenden *Artemia* her.) Jetzt zeigt sich auch das Wasser von alkalischer Beschaffenheit, die immer stärker wird, während der (von Schwefeleisen) schwarze oder (von Algen) rothe Schlamm massenhaft Kohlensäureblasen abgibt, die wesentlich durch einen massenhaft vorkommenden *Mikrococcus* gebildet zu werden scheinen. Zuerst würde also durch das Nitwasser beim Durchgange durch Schichten von Calciumcarbonat, Gyps und Steinsalz schwefelsaures Natron gebildet, das durch die Algen zu Schwefelnatrium reducirt wird, worauf dieses durch die bei der Vegetation des *Mikrococcus* entstehende Kohlensäure in Natriumcarbonat übergeht.

Das Carbonat kann nun später theilweise bei der Filtration der Wässer durch Gyps in Sulfat, durch Chlorcalcium in Chlorid übergehen. Daher kommt wohl wenigstens theilweise der so wechselnde Gehalt der Salzseen an diesen drei Hauptsalzen. Daß aus dem Sulfat durch organische Substanz erst Sulfid und dann wieder Carbonat entstehen kann, ist schon erwähnt; dies kann namentlich bei längerem Verweilen in Seebecken geschehen.

Die rothe Färbung, welche viele Salzseen alkalischen Charakters zeigen und die sich oft auch noch in den dort abgelagerten Salzen vorfindet, rührt nach Payen (*Ann. Chim.* [2] 65, 156) von der Gegenwart kleiner Krebse, *Artemia salina* Leach. (*Cancer salinus* Linné) her, die bei der Concentration auf 20° B. massenhaft auftreten und graue oder grünliche Farbe zeigen, bei weiterer Concentration auf 25° B. aber absterben und einen rothen Schaum an der Oberfläche bilden. Auch in den westamerikanischen Seen findet sich nach Chatard die *Artemia* massenhaft vor.

Auch aus in den Pflanzen vorkommenden organischen Natronsalzen mag unter gewissen Umständen natürliche Soda direct entstehen, freilich wohl nur selten, da ja in den Pflanzen die organischen Kalisalze weitaus vorwiegen.

Nach Cloëz (*Compt. rend.*, 10. Juni 1878) wäre ein Hauptagens für die Bildung natürlicher Trona zc. das Magnesiumbicarbonat, dessen Lösung sich bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Kochsalzlösung in Natriumbicarbonat (oder Sesquicarbonat) und Chlormagnesium umsetzt. Er stützt sich jedoch nur auf Laboratoriumsexperimente und erklärt nicht, was aus dem Chlormagnesium wird.

Auch die von Hilgard (*Ver. d. deutsch. chem. Ges.* 1892, S. 3624) aufgestellte Hypothese ist sehr bemerkenswerth. Nach ihm setzt sich (wie übrigens längst bekannt, vergl. dieses Werk 1. Aufl., 2. Bd., S. 291) in sehr verdünnten Lösungen Natriumsulfat mit Calciumcarbonat und überschüssiger Kohlensäure in Calciumsulfat und Natriumsesquicarbonat (d. h. Urao) um. Wenn man die Lösung bei höherer Temperatur concentriren will, so geht allerdings die Reaction wieder im umgekehrten Sinne, aber bei langsamer Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur sei dies nicht der Fall, und dies vermöge die Bildung der

natürlichen Soda zu erklären. (Nach meinen Versuchen bleibt unter solchen Umständen auch bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig Natriumcarbonat bestehen.)

Auch Chlornatrium kann sich mit Calciumbicarbonat zu Chlorcalcium und Natriumbicarbonat umsetzen. Nach einem Privatbriefe von Prof. Wartha in Budapest hat dieser schon vor längerer Zeit in der ungarischen geologischen Gesellschaft den Ursprung des Széksó (s. u.) auf diesem Wege erklärt.

Wir besprechen nun die wichtigeren Vorkommen von „natürlicher Soda“, worunter man äußerst wechselnde Gemenge von Natriumcarbonat, mit mehr oder weniger höheren Carbonaten („Urao“), Sulfat, Chlorid, zuweilen auch Borat, Silicat u. s. w., nebst erdigen Substanzen versteht. Während bis vor Kurzem alle solche Vorkommen eine höchst unbedeutende technische Rolle spielten, und z. B. die ungarische natürliche Soda (s. u.) gar nicht mehr in den Handel kam, ist diese Sache neuerdings durch die genauere Erforschung der nordamerikanischen Vorkommen sehr in den Vordergrund getreten, vor allem durch die Untersuchungen der amerikanischen Staatsgeologen, von denen hier Chatard in erster Linie steht. Seine Schrift (Bulletin No. 60, U. S. Geological Survey 1887 bis 1888) ist im Folgenden namentlich für die Vorkommen in den Vereinigten Staaten ausgiebig benutzt (vergl. auch meinen Aufsatz in Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 3).

Eine als Manerjalspeter vorkommende Soda fand Dlszewsky zusammengesetzt aus 20,29 Na_2O , 13,72 CO_2 , 60,61 H_2O , 5,05 Unlösliches, also fast reine zehnfach gewässerte Krystallsoda; ebenso Kithausen (Journ. f. prakt. Chem. 102, 375).

Das Vorkommen der natürlichen Soda in Ungarn ist in Wagner's Jahresbericht f. 1882, S. 223 beschrieben. Sie war schon zur Zeit der Römerherrschaft als Auswitterungsproduct des Bodens bekannt. Dort ist sie ein Verwitterungsproduct des natronhaltigen Sandes, unter der Einwirkung von Kalk, Wasser und Luft, gelöst in der beim Zurücktreten der Teiche gebliebenen Bodenfeuchtigkeit; bei weiterer Verdunstung treten dann, wie oben beschrieben, Auswitterungen als Krusten von roher Soda (Széksó) am Boden auf. Nur sehr wenige Teiche selbst jedoch enthalten das Natron in nennenswerther Menge, sie können also eigentlich nicht als Natronseen bezeichnet werden; man findet sogar die Soda an Orten, welche von den Teichen entfernt, oder über deren Niveau liegen. Am reichlichsten findet sich der Széksó in dem Landstriche zwischen Donau und Theiß, der Debrecziner Haide, von Kecskemét südwärts bis Szegedin; auch nordwärts und südwärts davon findet sich noch der Széksó (auch „Bickerde“ genannt), wird aber nur im rohen Zustande (mit 6 bis 15 Proc. Na_2CO_3) von den Seifensiedern verarbeitet, während in dem ersteren Districte 70 bis 75 proc. Soda dargestellt wird. Das Rohsalz wird ausgelaugt, in eisernen Kesseln mit Holz- oder Strohfener eingedampft, in Pfannen geschmolzen und in Formen gegossen, es kommt in steinharten Stücken von bläulich-weißer Farbe, oder auch nur eingetrocknet und gepulvert in den Handel. Noch 1852 wurden in fünf Raffinieren 280 Tonnen Soda von 70 bis 75 Proc. erzeugt, 1858 nur 150 Tonnen, weil die gesteigerten Löhne, das theure Brennmaterial und die Unsicherheit des Ertrages der Kehrplätze die Concurrnz mit der künstlichen Soda zu schwer machten. Auch die Einsammlung des rohen Széksó in ganz Ungarn war von

840 Tonnen im Jahre 1852 auf 400 Tonnen im Jahre 1858 gesunken; 1868 gar auf 175 Tonnen.

J. Moser (Kiebig's Jahresber. 1859, S. 812) fand in 100 Thln. Széffó vom Neusiedlersee:

Natron	8,03
Kali	3,12
Kalk	2,72
Magnesia	Spur
Thonerde und Eisenoxyd	2,33
Schwefelsäure SO ₃	3,48
Kieselsäure	1,04
Wasser	15,50
Unlöslicher Rückstand (in NO ₃ H)	54,99
Kohlensäure und Verlust	8,79

Schapringer (Dingl. Journ. 189, 495) fand in zwei Sorten von ungarischer Soda von Kalocsa:

	a	b
Natriumcarbonat	28,87	40,25
Chlornatrium	31,00	53,93
Natriumsulfat	0,13	0,45
Calciumcarbonat	0,39	1,54
Thon und Sand	0,41	1,45
Wasser	39,04	2,09
Verlust	0,16	0,29

a) „Rohe Soda“ war ein unvollkommen raffiniertes, nur wenig abgetrocknetes Product in nußgroßen, leicht zerreiblichen Stücken von gelblichweißer Farbe; Preis 5¹/₄ Gulden loco Pest; b) „calcinierte und gemahlene Soda“, weißes Pulver, besser raffiniert; Preis 6 bis 6¹/₂ Gulden. Künstliche 90 proc. Soda kostete damals (1868) eben dort nur 10¹/₂ Gulden, war also im Verhältniß sehr viel billiger. Da man nun an eine entsprechende Preisreduction der natürlichen Soda nicht denken kann, so beruht deren Production auf bloßer Unkenntniß der kleinen Consumenten von dem wirklichen Werthe derselben.

Nach Holland enthielt ungarische Soda von Debreczin:

Na ₂ CO ₃	89,9 Proc.	Na ₂ SiO ₃	1,6 Proc.
NaCl	4,3 „	MgCO ₃ , CaCO ₃ ,	} 1,0 „
Na ₂ SO ₄	1,6 „	Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ ,	
Na ₂ HPO ₄	1,5 „	K ₂ SO ₄	

Dies ist aber jedenfalls ein ungewöhnlich gutes, durchaus nicht für den Durchschnitt maßgebendes Muster gewesen.

Das älteste bekannte Vorkommen von natürlicher Soda ist das in Unter-egypten (d'Arceet, Compt. rend., Sept. 1845 Dingl. Journ. 98, 159; Panderer, Wagn. Jahresb. 1856, S. 68). Dort finden sich in der Wüste, in der Nähe von Memphis und Hermopolis, in einem Thale, etwa fünf geographische Meilen westlich vom Nil entfernt, neun seichte Seen, vom Umfange eines

Teiches bis zu fünf Meilen Länge auf $1\frac{1}{2}$ Meilen Breite; der größte, Rehelé, hat 6 m Tiefe. Diese werden durch eine Anzahl kleiner Salzquellen gespeist, welche nur 1 bis $1\frac{1}{2}^{\circ}$ B. zeigen, während die Flüssigkeit der Seen selbst 28 bis 30° B. hat, in Folge der Verdunstung durch die Sonne. Sie sind zum Theil roth gefärbt, und enthalten Chlornatrium, zuweilen Bittersalz, nur einige davon auch Natriumcarbonat. Im Sommer trocknen die kleineren Seen vollständig, die größeren am Rande aus, und hinterlassen Krusten von Salz, gemischt mit thönigem Schlamm (sottanée). In gewissen Seen sollen sich allmählig am Boden Ablagerungen gebildet haben, deren oberer Theil, bei einer Mächtigkeit von 4,8 m, wesentlich aus Chlornatrium besteht, während der untere, bei 5,1 m Dicke, Soda enthält. Die oben erwähnten, 40 bis 50 cm dicken Krusten werden mit Stangen und Schaufeln abgestoßen, am Rande der Seen zum Trocknen ausgebreitet und in Körben auf Kameelen an den Nil gebracht, von wo das Salz weiter verschifft wird. Es heißt im Orient und in Griechenland „latroni“; die Egyptianer brauchen es als Zusatz zu ihrem sehr harten Trinkwasser, wodurch die Kalk- und Magnesiumsalze zersetzt werden, worauf man es filtrirt; namentlich wird es aber in Kreta zur Seifenbereitung verwendet. Es enthält neben Soda noch Glaubersalz, Rochsalz, Sand und Wasser. Aus Alexandria werden jährlich etwa 2500 Tonnen davon exportirt, durchschnittlich zu 6 Frs. 90 Cent. pro 50 kg.

Aus neueren Mittheilungen von Sickenberger (Chem. Ztg. 1892, S. 1645) geht hervor, daß in dem Natronthal (Wady Atrun) 16 Seen von 2 bis 10 qkm Flächeninhalt vorhanden sind, von denen jedoch einer nur Rochsalz enthält und nur ein anderer, nach seiner rothen Farbe el hamrah genannt, in Betrieb auf Natron steht. Er hat 5 km Länge und 1 km Breite, bei sehr wechselndem Wasserstande (kleiner zur Zeit des Hochwassers in dem 60 km entfernten Nil, größer bei Niedrigwasser, in Folge der langen zur Infiltration nöthigen Zeit). Dieser See allein kann genügend gutes Natron, d. h. von 60 Proc. Na_2CO_3 aufwärts, liefern, um die von der Regierung verlangte contractmäßige Menge von 400 000 Oka = 494 144 kg jährlich mehrfach zu decken. Auch andere sechs untersuchte Seen geben ebenso gutes Natron.

Die dort gewonnene Soda führt den Namen Trona, Natron oder Atrun. Sie besteht, wie Chatard mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen hat, aus Gemengen von Vier-Drittel Natriumcarbonat („Urso“, vergl. S. 47) mit anderen Salzen, und die hier folgenden älteren Analysen müssen hiernach eigentlich abgeändert werden.

Zusammensetzung von egyptischer Trona.

	nach Laugier	nach Klaproth	nach Popp ¹⁾		
			a.	b.	c.
Kohlenäure und Natron	22,4	32,6	64,3	32,20	26,15
Natriumsulfat	18,3	20,8	7,5	24,00	66,65
Chlornatrium	38,6	15	8,4	33,30	2,63
Wasser	14	31,6	22,5	8,87	4,05
Unlösliches	6	—	2,95	1,35	0,40

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 348.

Egyptische Trona nach Kemy¹⁾:

Einfach kohlensaures Natron	18,43	Magnesiumcarbonat	Spur
1 1/2 fach " "	47,29	Borsäure	Spur
Natriumsulfat	2,15	Organische Substanz	Spur
Chlornatrium	8,16	Unlöslicher Rückstand	4,11
Calciumsulfat	0,20	Wasser	19,67

In der Oase Fezzan in der Sahara finden sich Natronseen, deren größter 800 m lang und 180 m breit ist und Inseln von fester Trona enthält.

Trona aus Fezzan	nach Joffre ²⁾	nach Klaproth
Natron	39,41	37,0
Kohlensäure	39,58	38,0
Wasser und Verlust	19,52	22,5
Sand	0,53	—
Eisenoxyd	0,01	—
Calciumcarbonat	0,05	—
Chlornatrium	0,46	—
Natriumsulfat	0,44	2,5

Ganz analog ist das Vorkommen in der Araxes-Ebene in Armenien, im vulkanischen Gebiet des Ararat, wo sich in Verbindung mit den benachbarten Steinsalzlageren Salzseen finden, welche von Abich³⁾ untersucht worden sind. Es finden sich daselbst Krusten theils auf dem Boden, theils auf dem Wasser wie Eischollen umhertreibend. Nach Abich enthalten sie:

	See von Tasch- Burun	Krusten aus demselben	See mit röthlichem Wasser	Krusten aus demselben	Schollen von der Oberfläche	Weingelbe Lachen ohne Krusten
Na ₂ CO ₃	0,69	22,91	3,70	16,09	18,42	23,91
Na ₂ SO ₄	0,99	16,05	5,57	80,56	77,54	5,39
NaCl	4,97	51,49	21,36	1,62	1,92	5,38
Mn ₂ O ₈ , MgO	—	Spur	—	Spur	Spur	—
Wasser	93,36	9,88	69,37	0,55	1,18	65,29
	100,01	100,33	100,00	98,82	98,86	99,97

1) Journ. f. prakt. Chem. 57, 321.

2) Bull. Soc. Chim, 12; Wagn. Jahresber. 1869, S. 182.

3) Journ. f. prakt. Chem. 38, 4.

Das Wasser des Sees Wan enthält nach Chancourtois:

Na_2CO_3 . . .	0,861	MgCO_3 . . .	0,055
NaCl . . .	0,938	SiO_2 . . .	0,018
Na_2SO_4 . . .	0,333	Fe_2O_3 . . .	Spur
K_2SO_4 . . .	0,055	H_2O . . .	97,740

Auch in Persien, Tibet, der Tartarei, Mongolei, in China befinden sich Natronseen.

Im Schlamme des Loonar-Sees in Indien (Nizzangebiet) bildet sich durch Trocknen im Sommer ein festes weißes, zum Waschen und Seifensieden gebrauchtes Salz, welches 67 Proc. Soda, 2 Proc. Kochsalz und 31 Proc. Wasser enthalten soll. Die Soda soll angeblich $1\frac{1}{2}$ fach kohlen-saures Natron sein, während Wallace (Chem. News 27, 205) in dem löslichen Theile nahezu gleiche Mengen von einfach und anderthalbkohlen-saurem Natrium fand.

Seine Analysen solcher salzigen Abfälle ergaben folgende Zahlen:

	Dulla Khar	Nummuk Dulla	Papree	Bhooskee
Löslicher Theil				
Na_2CO_3 ¹⁾	65,26	7,24	35,61	24,64
Ueberschüssige CO_2 ¹⁾ . . .	7,35	0,54	3,75	2,25
K_2CO_3	0,27	—	0,13	—
NaCl	0,60	86,66	39,21	20,17
MgCl_2	0,67	Spur	Spur	Spur
CaSO_4	Spur	Spur	Spur	Spur
Al_2O_3 und $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. .	0,50	0,60	0,50	0,30
Unlöslicher Theil				
$\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3$ }	1,80	1,13	3,95	{15,71 {14,45
$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ } . .				
Organische Substanz (meist unlöslich)	0,35	0,23	0,80	2,35
Krystallwasser	23,20	3,60	16,05	20,13
	100,00	100,00	100,00	100,00
1) Entsprechend Na_2CO_3	29,85	5,64	17,54	13,80
+ $\text{Na}_4\text{C}_3\text{O}_8$	42,76	2,14	21,82	13,09

Weitere Mittheilungen über Sodalager in Indien finden sich in einem amtlichen englischen Berichte (Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 874). In allen Bezirken Indiens finden sich Salzauswitterungen am Boden, bekannt als „Dhobies-Erde“, und seit alter Zeit zum Waschen, Färben, zur Fabrikation von Glas und Seife u. dergl. benutzt. In den nord-indischen Bazars wird ein solches Salz als „Sajji-Mati“ verkauft, das oft mehr aus Sulfat und Chlorid als Carbonat besteht. In Süd-Indien, im District von Salem, findet sich ein Gemenge von

Natriumcarbonat mit Sand, etwas organischer Substanz und Kochsalz; nach Analysen von Hooper wechselte der Gehalt von sieben verschiedenen Mustern zwischen 18,11 und 57,19 Proc. Na_2CO_3 , und ließe sich in Salem daraus Krystall soda bereiten, die im Preise mit der aus England eingeführten concurriren könnte.

Nach Pfeiffer enthielt eine ostindische Soda (graubraun, eine braune Lösung gebend):

Sand und Kieselsäure	34,65 Proc.
Eisenoryd.	1,08 "
Thonerde	0,26 "
Kalk	0,16 "
Magnesia	0,30 "
Natron Na_2O	22,59 "
Kali K_2O	2,65 "
Kohlenjäure	16,00 "
Schwefelsäure SO_3	4,01 "
Chlor	0,79 "
Wasser	17,59 "
	100,08 Proc.

Wagner fand den alkalimetrischen Werth einer ostindischen Soda = 18,3 Proc. Na_2CO_3 .

In Arabien findet sich an der Ostküste des rothen Meeres bei Aden ein Lager einer fett anzufühlenden, amorphen Masse von feisenartigem Geruch, mit krystallinischem Kern, welche von den Arabern „Dukduka, Hurka oder Kara“ genannt und zur Verstärkung des Schnupftabacks, seltener zum Waschen gebraucht wird, sie kostet dort 2 Mk. (50 kg); Haines fand darin 51,05 Na_2CO_3 , 24,94 Kochsalz mit Spuren von Na_2SO_4 und MgCl_2 , 19,66 Wasser und organische Substanz, 4,35 Sand. Er vermuthet, daß das Natriumcarbonat durch Umsetzung von Calciumcarbonat und Kochsalz aus Seewasser entstanden sei (Wagn. Jahresber. für 1864, S. 169).

Ausführlich unterrichtet sind wir über das Vorkommen in Venezuela (Faxar, Ann. Chim. [2] 2, 432; Boussingault, das. [2] 29, 110), von dem der Name „Urao“ ursprünglich her stammt; vergl. über dessen Zusammensetzung oben S. 47). Es ist ein kleiner See im Thale La Lagunilla, 48 engl. Meilen von Merida, in der Provinz Maracaibo, der in der Regenzeit 210 m lang, 106 m breit und 3 m tief ist, aber auch im Sommer nie ganz austrocknet. Das Wasser ist grünlichgelb, von feisigem Anfühlen, alkalischem Geschmack und eigenthümlichem Geruch. Im Sommer krystallisirt am Boden ein Salz, das die Indianer alle zwei Jahre durch eine eigenthümliche, von Boussingault beschriebene Tauchmethode unter der darüber befindlichen Kruste von Gay-Lussit hervorholen. Die Ausbente an Urao beträgt 45 bis 70 Tonnen; es wird zur Herstellung eines Tabaksextractes, Mo genannt, benutzt. Boussingault fand im Urao 41,2 CO_2 , 39,0 Na_2O , 18,8 H_2O , 1,0 Unlösliches. Neben dem Urao fand Boussingault auch das von ihm Gay-Lussit genannte Mineral, CaCO_3 ,

Na_2CO_3 , $5\text{H}_2\text{O}$, vor, welches später durch das Vorkommen ähnlich zusammengesetzter unlöslicher Verbindungen in der Production der Sodaindustrie interessant geworden ist.

Nach A. Keller (Chem. Ztg. 1890, S. 921) kommen im Thale von Mexiko Seen vor, die öfters Ueberschwemmungen verursachen und dabei eine „tequesquite“ genannte Kruste zurücklassen, bestehend aus Natriumcarbonat mit Kochsalz, ein wenig Salpeter, Gyps, Sand und Erde. Die nördlich des Texcocosees auftretenden Krusten sind reicher an Kochsalz, die nördlichen reicher an Soda. Die „Compania de Real del Monte y Pachuca“ in Texcoco verarbeitet die salzreichere Waare in folgender Art. Sie wird in Wasser aufgelöst, die geklärte Lösung an der Sonne verdunstet und dadurch viel Kochsalz erhalten, das rosa gefärbt ist (siehe am Schlusse dieses über die Ursache der Färbung); die Mutterlauge läßt man in ein überdachtes Becken abfließen, wo sie sich abkühlen kann und dann Soda abscheidet („sosa bruta“). Die neue Mutterlauge giebt an der Sonne verdunstet wieder Kochsalz, im Schatten wieder Soda u. s. f. Aus der „sosa bruta“ bekommt man durch einmaliges Umkrystallisiren mit etwas Chloralkalzusatz reine Krystallsoda. Ein carga tequesquite (etwa 150 kg) liefert im Durchschnitt drei arroba (à $12\frac{1}{2}$ kg) Salz und zwei arroba Soda. Der südlich von Texcoco gefundene sodareichere tequesquite scheint von den Bewohnern ohne Reinigung direct für ihre Zwecke verwendet zu werden. (Einer irgend größeren Entwicklung ist dieses Vorkommen wohl kaum fähig).

Ueber die Vorkommen in Nordamerika richten wir uns größtentheils nach Chatard's Mittheilungen (Bulletin No. 60, United States Geological Survey, 1888), die alles Frühere als veraltet erscheinen lassen. Natürlich hatten schon frühere amtliche Expeditionen zur Erforschung und Aufnahme des Great-Basin die Sodalager und Sodaseen besucht, und auch Privatleute hatten sie nicht übersehen; aber das Fehlen von Transportgelegenheiten hatte bisher die Verwerthung dieser Vorkommen durchaus zurückgehalten. Dies ist jetzt anders geworden, da die Eisenbahnen an verschiedenen Orten ganz nahe herangekommen sind. Es ist jetzt in der That zeitgemäß, alle wichtigeren Vorkommen der Art näher zu beschreiben, und dies soll nun in kurzem Auszuge aus Chatard's Aufsatz geschehen.

1. Territorium Wyoming. Hier finden sich verschiedene Ablagerungen von Soda an der Union-Pacific-Railway. 13 engl. Meilen südlich von Laramie, zugänglich durch eine Zweigbahn, befindet sich ein Complex von 2000 Acres (800 ha), enthaltend fünf mit einander in Verbindung stehende Seen, die „Union-Pacific-Lakes“, von denen vier mit fester Soda gefüllt sind, während der fünfte eine gesättigte Lösung bildet. Der Boden rings herum ist mit Glaubersalz imprägnirt. Die „Soda“ dieser Seen ist ebenfalls Glaubersalz, wie es folgende Analysen zeigen:

	a.	b.	c.
Na_2SO_4	44,55	41,41	39,78
H_2O	54,98	54,79	59,66
Unlösliches	0,47	3,80	0,56

Die Eisenbahngesellschaft erbaute an Ort und Stelle eine kleine Fabrik, welche das Glaubersalz nach dem Leblanc-Verfahren in kaustische Soda umwandelte; Kohle und Kalkstein finden sich in der Nähe. Die Fabrik arbeitete vom Juli 1884 bis Januar 1885 und producirte im Ganzen 30 Tonnen Natriumcarbonat, dann wurde sie, angeblich wegen Fehlern in der Anlage, eingestellt. Die größte Schwierigkeit (wie vorauszusehen!) machte das im Glaubersalz enthaltene Wasser. (Man darf wohl die Einführung einer auf dieses Vorkommen begründeten Sodaindustrie, bei den dort unverhältnißmäßig hohen Kosten des Leblanc-Verfahrens, für aussichtslos halten.) Vergl. auch Pemberton und Tucker (Chem. Tr. Journ. 12, 306).

Ganz ähnliche Ablagerungen finden sich in den drei Sodaseen von Donney, 18 engl. Meilen südwestlich von Laramie, zusammen 520 Acres (etwa 200 ha), von 1,5 bis 3,3 m mächtig; ein in der Nähe erbohrter artesischer Brunnen zeigt einen Gehalt von 2,86 Proc. Na_2SO_4 und 1,10 Proc. NaCl , während in den Seen das Chlornatrium bis auf Spuren fehlt.

In dem Sweet-Water-Thal, in Carbon County, 50 Meilen nördlich vom Rawlins, sind vier zum Theil ganz mit Salz ausgefüllte Seen, die „Dupont lakes“. Die Bohrlöcher haben eine Mächtigkeit der Salzschrift von 1,8 m bis 4,2 m gezeigt. Der Gehalt an Na_2CO_3 wechselt z. B. im Omaha claim von 24,6 bis 41,5 Proc., das Wasser selbst hat dort 133 g Na_2CO_3 im Liter; daneben kommt aber auch viel Sulfat und Chlorid vor, namentlich tiefer unten. Folgende Analysen verschiedener Proben zeigen dies deutlich (ich gebe nur einige wenige der im Original enthaltenen):

	An der Oberfläche geammelt	Getrocknetes Salz (Omaha)	Getrocknetes Salz (New-York)	Getrocknetes Salz (Wilmington)
Natriumsulfat	25,75	59,29	72,40	39,04
Natriumchlorid	2,13	0,65	2,52	1,83
Natriumcarbonat	30,62	27,60	5,10	59,00
Natriumbicarbonat	30,09	—	—	—
Wasser	9,01	—	—	—
Unlösliches	2,61	1,20	19,03	9,23

Wie man sieht, kommt neben dem Natriumcarbonat stets soviel Sulfat vor, daß an eine Trennung durch fractionisirte Krystallisation wohl nicht zu denken ist. Zwar findet sich ganz in der Nähe Kalkstein und ein Kohlenflöz von 2,4 m Mächtigkeit, aber an eine Verarbeitung durch das Leblanc-Verfahren ist doch nicht zu denken, schon wegen des (bis 56 Proc. steigenden) Wassergehaltes; auch sind zur Zeit die Kosten des Transportes dort (wie überhaupt in Wyoming) viel zu hoch. Vor Ausdehnung des Eisenbahnnetzes nach dieser Gegend ist an eine Ausbeutung aller dieser Vorkommen nicht zu denken (auch späterhin kaum!).

2. Wenn wir von Wyoming nach Westen gehen, finden wir zwar viele Vorkommen von mehr oder weniger alkalischen Salzen, die in den früheren Regierungs-

berichten beschrieben sind; aber keines derselben ist von Bedeutung, bis wir zu den Sodaseen von Ragtown im Staate Nevada kommen. In der Wüste Carson, zwei Meilen nordöstlich von Ragtown, finden sich zwei Seen, deren größerer eine Oberfläche von $268\frac{1}{2}$ Acres (= 107,5 ha) hat. Sie sind mit einem 24 m über das umliegende Land emporragenden Rand umgeben, während der Wasserspiegel 50 m darunter, also ca 26 m unter der Oberfläche der Wüste liegt; die größte Tiefe ist 43 m, also 69 m unter der Oberfläche des Landes. Zuflüsse oder Abflüsse sind nicht sichtbar. Ohne allen Zweifel sind es Krater von erloschenen Vulkanen, die unterirdische Zuflüsse haben. Nach Analysen von Chatard (der die Seen 1887 besuchte) enthält das Wasser des größeren Sees, 30 m unter der Oberfläche (die dort auch gegebene Analyse des 0,3 m vom Wasserspiegel entnommenen, augenscheinlich durch Mutterlauge von der Fabrik verunreinigten Wassers lasse ich aus):

Specif. Gewicht bei 19,8°: 1,0983	Im Liter	Proc. des Trodenrückstandes
SiO ₂	0,310 g	0,25
MgCO ₃	0,945 „	0,75
KCl	5,094 „	4,06
NaCl	68,957 „	54,88
Na ₂ SO ₄	18,800 „	14,96
Na ₂ B ₄ O ₇	0,423 „	0,34
Na ₂ CO ₃	15,484 „	12,32
NaHCO ₃	15,631 „	12,44
	125,644 g	100,00

Zwei Fabriken befinden sich dort, die beide nach der gleichen Methode arbeiten. An den Ufern des größeren Sees sind durch kleine in den See laufende Deiche diesem selbst eine Zahl rechteckiger Becken abgewonnen worden, von denen einige zum Abdampfen durch Sonnenhitze, die anderen zum Krystallisiren dienen. Ein am Ufer entlang laufender Graben dient zur Speisung der ersteren, aus denen wieder die Krystallisirbecken gespeist und immer 30 bis 38 cm tief gefüllt gehalten werden. Während der Abdampfung färbt sich die Lauge tief roth (s. u.) Bei 30° B. beginnt die Krystallisation, die man sorgfältig überwacht, um die Soda nicht zu sehr durch Sulfat und Kochsalz verunreinigen zu lassen. Letzteres kündigt sich durch das Auftreten glänzender Würfel an der Oberfläche an, ersteres ist nicht so einfach zu entdecken, eine plötzliche Temperaturerniedrigung führt am leichtesten dazu. Man hilft dem ab, indem man mehr Lauge oder Seewasser zulaufen läßt, um das Kochsalz wieder aufzulösen, und nöthigenfalls vorher etwas Mutterlauge abläßt. Die Krystallisation geht fort, bis sich am Boden eine Kruste von 12 bis 33 mm Dicke gebildet hat. Man läßt dann die Mutterlauge in den See ablaufen, nimmt die Salzkruste heraus und läßt sie in Haufen abtrocknen. Man nennt sie dann „Sommer-Soda“. Sie wird in Oefen zur Austreibung des Wassers erhitzt und in Säcken als „Soda-ash“ (calcinierte Soda) versendet. Der Ofen ist ein Flammofen mit eiserner Sohle; die Flamme geht über den Herd, dann durch zwei Seitenzüge unter demselben zur Feuerbrücke zurück und schließlich durch einen Mittelcanal unter dem Herde wieder nach hinten in den Kamin.

Als Brennmaterial dient das Salbeigestrüpp der Nachbarschaft. Das Salz wird durch eine Oeffnung im Gewölbe eingetragen, auf dem Herde ausgebreitet und unter öfterem Umdenden bis zur Trockenheit erhitzt, was sehr leicht von statten geht, da es das Wasser leicht abgibt und nicht schmilzt oder auch nur zusammenfintert, außer bei sehr unvorsichtiger Feuerung. Man macht meistens neun Operationen in der Woche und erzeugt jährlich 450 Tonnen, könnte aber leicht viel mehr machen.

Der kleine See hat eine ganz andere Beschaffenheit und erfordert eine ganz verschiedene Arbeitsweise. Der eigentliche See ist schon verschwunden; im Mittelpunkt der Höhlung befinden sich einige als Abdampfbeden dienende Gruben und ein durch Quellen gespeistes Süßwasserbeden, vermittelt dessen der augenscheinlich wesentlich aus Krystallsoda ($\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$) gebildete Ringwall aufgelöst und die Lösung in den Gruben durch Abdampfen wieder zur Krystallisation verdampft wird. Da sehr wenig Bicarbonat vorhanden ist, so entsteht keine „Sommer-soda“, sondern man läßt die Verdampfung fortgehen, bis im Januar, bei der dann vorherrschenden niedrigen Temperatur, sich eine Kruste von 25 bis 30 cm Krystallsoda („Winter-soda“) gebildet hat, der übrigens ein wenig „Sommer-soda“ beigemengt ist. Man häuft sie bis zur warmen Jahreszeit auf und läßt sie dann in dünnen Schichten in Trockenschuppen verwittern; man erhält so etwa 300 Tonnen jährlich.

Die „Sommer-soda“ besteht aus 44 bis 45 Proc. Na_2CO_3 mit 34,7 bis 34,9 Proc. Na und CO_2 und etwas über je 1 Proc. Na_2SO_4 und NaCl und etwa 16 Proc. Wasser; sie ist augenscheinlich „Urso“. Die an den Markt kommende Soda scheint doch erheblich mehr Sulfat zu enthalten. Jedenfalls ist an eine große Fabrikation daselbst nicht zu denken; höchstens ließe sich der jetzige Ertrag verdoppeln.

3. In Californien findet sich zunächst der Mono-See in Mono County. Das Wasser dieses Sees hat eine für die Verwerthung sehr günstige Beschaffenheit, nämlich:

Specif. Gew. bei 15,5°: 1,045	Im Liter	Proc. des Trockenrückstandes
SiO_2	0,0700 g	0,13
$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$	0,0030 „	0,005
CaCO_3	0,0500 „	0,09
MgCO_3	0,1928 „	0,36
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	0,2071 „	0,39
KCl	1,8365 „	3,44
NaCl	18,5033 „	34,60
Na_2SO_4	9,8690 „	18,45
Na_2CO_3	18,3556 „	34,33
NaHCO_3	4,3856 „	8,20
	<u>53,4729 g</u>	<u>100,00</u>

Dieser See hat eine Oberfläche von 65 englischen Quadratmeilen und 60 Fuß Tiefe; Chatard berechnet, daß er etwa 75 Mill. Tonnen Natriumcarbonat und 18 Mill. Tonnen Bicarbonat enthalte. Aber seine Lage ist derart,

daß man ihn beinahe als unzugänglich ansehen muß, und in Folge der großen Höhe, in welcher er sich befindet, ist auch die für freiwillige Verdampfung disponible Jahreszeit zu kurz, als daß man dort je an die Errichtung der Sodafabrikation denken könnte.

4. Der Albert-Lake in Oregon liegt zur Zeit auch noch zu weit entfernt vom Verkehr, könnte aber später von Wichtigkeit werden; ebenso der nicht weit davon entfernte Summer-Lake. Das Wasser des ersteren wäre sonst wegen seines niedrigen Sulfatgehaltes ausgezeichnet zur Verarbeitung geeignet, wie folgende Analyse zeigt:

Specif. Gew. 1,03117 bei 19,8°	Im Liter	Proc. des Trockenrückstandes
SiO ₂	0,232 g	0,59
KCl	1,027 „	2,62
Na Cl	21,380 „	54,58
Na ₂ SO ₄	1,050 „	2,68
Na ₂ CO ₃	10,611 „	27,09
NaHCO ₃	4,872 „	12,44
	39,172 g	100,00

Ein von Chatard nicht erwähntes Vorkommen ist der „Soap-Lake“ in Douglas County, Staat Washington, worüber der Staatsgeologe J. E. Russell berichtet (Engl. Min. Journ. 1892, S. 417). Das Wasser enthält 4 Thle. suspendirte Stoffe auf 1 Mill. Thle. Wasser; die Analyse weist nach:

Na	10,5041	Tausendstel
K	0	„
Ca	Spur	„
Mg	0,0108	„
Cl	3,5262	„
CO ₃	9,6246	„
SO ₄	4,3624	„
SiO ₂	0,1130	„
H (als Bicarbonat)	0,0534	„
	28,1945	Tausendstel

Ich habe dies möglichst genau in derselben Weise wie später bei dem Owens Lake umgerechnet, um die Werthe vergleichen zu können; wir haben dann:

		Proc. des Trockenrückstandes
SiO ₂	0,1130 Tausendstel	= 0,40
MgCO ₃	0,0378 „	= 0,14
Na Cl	5,8102 „	= 20,61
Na ₂ SO ₄	6,4527 „	= 22,89
Na ₂ CO ₃	11,2283 „	= 39,82
NaHCO ₃	4,5525 „	= 16,14
	28,1945 Tausendstel	= 100,00

Hiernach steht dieses Wasser im Gesamtgehalt an festen Salzen weit hinter demjenigen von Owens' Lake zurück; auch ist das Verhältniß der einzelnen Salze darin ungünstiger, weil im Verhältniß zum Carbonat mehr Sulfat darin vorkommt. Da das specifische Gewicht nicht angegeben ist, so kann man nicht auf Gramm pro Liter berechnen.

Ablagerungen von trockenen Salzen finden sich an vielen Orten, und können vielleicht einmal zur Ausbeutung kommen, obwohl sie gegenwärtig keine Wichtigkeit besitzen. Sie entstehen durch völliges Eintrocknen von seichten Seen in der heißen Jahreszeit. Die von Chatard gegebenen acht Analysen zeigen darin einen Gehalt von 0 bis 18,57 Proc. KCl, 2,11 bis 85,27 Proc. NaCl, 0 bis 11,3 Proc. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 1,75 bis 49,67 Proc. Na_2SO_4 , 2,59 bis 58,69 Proc. Na_2CO_3 , 0 bis 36,01 Proc. NaHCO_3 . Sie finden sich in den Staaten Nevada, Utah und Californien; die relativ wichtigsten in Long Valley (Californien), aber vorläufig auch noch zu schwer zugänglich.

Weitans das wichtigste Vorkommen von natürlicher Soda ist der Owens Lake, Inyo County, Californien, der schon 1875 von einer Regierungsexpedition besucht und damals von Birnie und Loew beschrieben wurde. Chatard besuchte ihn wieder 1886 und 1887, und konnte die dortigen Verhältnisse um so besser untersuchen, als inzwischen die Fabrikation von Soda am Ufer des Sees zu Keeler, einem Dorfe am Ende der Carson- und Colorado-Eisenbahn, eingerichtet worden war.

Der See ist 17 englische Meilen lang, 9 Meilen breit und in der Mitte 15,5 m tief; die Oberfläche wird auf 110 englische Quadratmeilen (= 28 500 ha) berechnet. Loew schätzte die in ihm enthaltene Sodamenge = 22 Mill. Tonnen NaCO_3 ; aber nach den Analysen von Chatard und den meinigen müßte man schon bei einer Durchschnittstiefe von 5 oder 6 m eher 40 bis 50 Mill. Tonnen annehmen. Der See liegt mit der Längsrichtung von Norden nach Süden, zwischen der Sierra Nevada im Westen und der Inyokette im Osten und hat keinen Abfluß; der niedrigste Punkt des südlichen Randes liegt noch 15 m über dem Wasserspiegel. Einige kleine Zuflüsse kommen vom Westen, aber der Hauptzufluß ist der im Nordende des Sees einmündende Owens river, ein Fluß von etwa 18 m Breite, 1,7 m Tiefe und 5 km Geschwindigkeit in der Stunde. Die in meinem Laboratorium ausgeführte Analyse einer nicht weit von der Mündung entnommenen Probe des Flußwassers (die erste, welche überhaupt gemacht worden ist) ergab:

Specif. Gew. bei 15°: 1,0003	3m Liter
Unlösliches (Schlamm)	0,0738 g
Natriumcarbonat	0,342 "
Natriumsulfat	0,077 "
Natriumchlorid (+ KCl)	0,068 "
	<hr/>
	0,487 g

Außerdem kleine Mengen von Borax, Kalisalpeter u. s. w. (Die letzteren sind übrigens oben mit als Natriumsalze berechnet.) Nimmt man auch nur die Hälfte der oben erwähnten Wassermasse und Geschwindigkeit des Owens river

für den Jahresdurchschnitt an, so kommt man doch schon auf eine jährliche durch ihn dem See zugeführte Menge von 200 000 Tonnen reines Natriumcarbonat. Dies erklärt, beim Mangel eines Abflusses, daß im Laufe der Zeit die Alkalisalze sich in dem See anhäufen mußten. Der Wasserspiegel schwankt im Laufe des Jahres nur unbedeutend, und man muß annehmen, daß die Verdampfung an dem Seespiegel dem von allen Quellen herbeikommenden Wasser fast genau das Gleichgewicht hält. Chatard schätzte damals die Verdampfung auf mindestens 1,5 m im Jahre, später auf 2,1 bis 2,25 m, während der jährliche Regenfall nur etwa 0,075 m beträgt.

Eine im September 1886 von Chatard gezogene und sorgfältig analysirte Probe des Seewassers ergab folgende Zahlen:

Specif. Gew. bei 25°: 1,062	3m Liter	Proc. des Trocken- rückstandes
SiO ₂	0,220 g	0,28
Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	0,038 "	} 0,13
CaCO ₃ , MgCO ₃	0,055 "	
Na ₂ B ₄ O ₇	0,475 "	0,63
KCl	3,317 "	4,07
NaCl	29,415 "	38,16
Na ₂ SO ₄	11,080 "	14,38
Na ₂ CO ₃	26,963 "	34,95
NaHCO ₃	5,715 "	7,40
	77,098 g	100,00

(Sämmtliches Chlorid, auf NaCl berechnet, würde = 31,725 g im Liter, das „nutzbare Alkali“ = 17,88 g im Liter sein.)

Im März 1892 erhielt ich selbst größere Wasserproben von mehreren Litern, die im Februar d. J. an zwei verschiedenen Stellen des Sees in durchaus zuverlässiger Weise gezogen worden waren, nämlich I. am Südennde des Sees, also entgegengesetzt der Mündung des Owens River, und II. im Nordosten des Sees, wo eine Anlage zur Ausbeutung des Wassers auf Soda besteht. Diese Muster wurden in meinem Laboratorium sorgfältig analysirt, jedoch, da es sich wesentlich um technische Zwecke handelte, die umständliche Bestimmung der (qualitativ leicht nachweisbaren) Bor säure, sowie diejenige des Kaliums unterlassen, und CO₂, SO₃ und Cl sämmtlich als an Natron gebunden verrecknet. Unter „nutzbarem“ Alkali ist das als Carbonate vorhandene Natron verstanden. Folgendes sind die Ergebnisse.

I. Wasser vom Südeude des Sees.

Specif. Gew. bei 15°: 1,0631 Im Liter
 Unlösliches (resp. Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2) 0,1174 g

In dem Filtrate:	Salze, Gramme im Liter	Na_2O , Gramme im Liter	Proc. des Na_2O
Gesammt-Lösliches gegläht	73,18	—	—
Na_2CO_3	27,71	16,21	40,43
$NaHCO_3$	4,47	1,65	4,11
Na_2SO_4	10,80	4,79	11,94
$NaCl$ (u. KCl)	31,15	16,51	41,17
Na in anderen Formen	—	0,93	2,35
Gesammt-Alkali, direct bestimmt	—	40,09	100,00
Nutzbares Alkali	—	17,86	44,54

II. Wasser vom Nordostufer.

Specif. Gew. 1,06375	Salze, Gramme im Liter	Na_2O , Gramme im Liter	Proc. des Na_2O
Unlösliches	0,0180	—	—
Gesammt-Lösliches	74,62	16,32	—
Na_2CO_3	27,91	16,32	40,38
$NaHCO_3$	4,41	1,63	4,02
Na_2SO_4	11,01	4,79	11,84
$NaCl$ (u. KCl)	31,39	16,61	41,16
Na in anderen Formen	—	1,05	2,60
Gesammt-Alkali, direct bestimmt	—	40,43	100,00
Nutzbares Alkali	—	17,95	44,40

Die Uebereinstimmung dieser Analysen unter einander und mit derjenigen von Chatard ist so groß, daß man wohl mit aller Bestimmtheit auf eine fast constante Beschaffenheit des Wassers von Owens Lake zu verschiedenen Perioden und an verschiedenen Stellen schließen kann. Das „nutzbare Alkali“, also die kohlenfauren Salze auf Na_2O berechnet, ist in allen Fällen so gut wie identisch (17,88 — 17,86 — 17,95 g im Liter); bei Chatard ist ein wenig mehr davon im Zustande von Bicarbonat, als in meinen Proben, aber dieser an sich geringfügige Unterschied ist schon durch das Abdunsten von ein wenig Kohlen- säure aus meinen Proben während des Transportes von Californien nach Zürich, wie es ja auch bei gut verschlossenen Flaschen eintreten kann, erklärlich, obwohl es natürlich nicht ausgeschlossen ist, daß gerade in diesem Bestandtheile, der halb- gebundenen Kohlen- säure, gewisse Schwankungen je nach der Jahreszeit eintreten können.

Eine weitere Analyse des Wassers von Owens Lake finde ich im Engineering and Mining Journal 1892, p. 417 (von Prof. J. G. Russell), wie folgt:

Na	21,650	Tausendstel,
K ₂	2,751	"
Ca	Spur	"
Mg	"	"
Li	"	"
Cl	13,440	"
CO ₃	13,140	"
SO ₄	9,362	"
B ₄ O ₇	Spur	"
SiO ₂	0,164	"
	<hr/>	
	60,507	Tausendstel.

Nimmt man das von mir gefundene spezifische Gewicht = 1,0637 an, so kommt man auf 64,36 g im Liter, also nicht unerheblich weniger als Chatard und ich bei zu ganz verschiedener Zeit und unabhängig von einander gezogenen Proben gefunden hatten. Auch im Einzelnen stimmen die Verhältnisse der Salze gar nicht zu unseren Analysen. Ich weiß nicht, woher Kussel's Probe stammt, und ob sie authentisch war, was von Chatard's und meiner Probe unbedingt gilt.

Zur Zeit besteht nur eine verhältnismäßig geringfügige Ausnutzung dieser ungeheuren Masse von Soda, in Form einer am nordöstlichen Ufer des Sees gemachten Anlage von Verdampfungsbecken, die im Jahre 1892 eine Fläche von etwa 16 ha bedeckten. Die Becken sind am Ufer in zwei Reihen angeordnet, und das Seewasser wird durch eine Windmühlenspumpe zunächst in die obere Reihe gepumpt, aus der dann die untere Reihe wieder gespeist wird, in der die Verdampfung bis zur Krystallisation geht. Das zuerst ankrystallisierende Product (die „Rohwaare“) ist weich und schlammiger Art; um es zu reinigen, zieht man die Mutterlauge ab, giebt so viel abgeklärtes Seewasser zu, daß die Krystalle wieder aufgelöst werden und füllt das Becken wieder mit concentrirter Lauge aus den oberen Becken auf. Die so erhaltene Lauge enthält viel weniger Sulfat und Chlorid als das ursprüngliche Seewasser und giebt viel reinere und größere Krystalle. Man läßt die Krystallisation weiter gehen unter Zusatz von frischer Lauge aus den oberen Becken, bis die kühlere Jahreszeit eintritt, und nimmt dann die Soda heraus. Sie bildet dann einen Kuchen von 50 bis 75 mm Dicke, ist ganz reinfarbig und enthält nur wenig Sulfat und Chlorid („beste Waare“). Folgendes sind Chatard's Analysen der „Rohwaare“ und der „besten Waare“ aus dem Jahre 1886.

	Rohwaare	Beste Waare
Unlösliches	0,22	0,02
SiO ₂	0,10	—
NaCl	2,58	0,32
Na ₂ SO ₄	1,39	1,25
Na ₂ CO ₃	45,28	45,86
NaHCO ₃	34,74	36,46
H ₂ O	15,90	16,16
	<hr/>	
	100,21	100,07

Die in meinem eigenen Laboratorium gemachte Analyse eines schön krystallisirten Musters der 1892 dort fabricirten Waare zeigte folgende Resultate:

Unlösliches	0,05
NaCl	0,80
Na ₂ SO ₄	1,08
Na ₂ CO ₃	49,16
NaHCO ₃	30,59
Audere Salze	0,20
Wasser (durch Differenz)	18,12
	100,00

Wie Chatard hervorhebt, stimmen seine Analysen fast genau mit der Zusammensetzung von „Urao“ nach der Formel: Na₂CO₃, NaHCO₃, 2 H₂O = 46,90 Na₂CO₃, 37,17 NaHCO₃, 15,93 H₂O. Das von mir analysirte Product hatte ein wenig mehr Na₂CO₃ und zu wenig NaHCO₃, es ist jedoch recht leicht möglich, daß das in einem Holzkästchen von Californien über London nach Zürich gelangte Muster von einigen Kilogramm Gewicht auf dem Wege etwas Kohlensäure verloren hatte.

Es sei hier darauf hingewiesen, daß dieser künstliche Urao identisch mit dem Producte ist, welches Watts und Richards unter dem Namen „Sesquicarbonat“ aus dem Bicarbonat der Ammoniakfabrikation auf verschiedenen Wegen dargestellt haben (Engl. Pat. 13001, 1886), und das sich u. a. für Wollwäscherei ganz vorzüglich eignen soll. Man sollte meinen, daß dem entsprechend der Urao von Dwens Lake directer Handelsartikel werden könnte.

Wenn man diese Producte auf etwas über 150° erhitzt, so verlieren sie ihr Wasser und die Bicarbonat-Kohlensäure und ergeben eine sehr reine „calcinirte Soda“. Schon die „Rohwaare“ Chatard's giebt dann eine Soda von 94 Proc., die „beste Waare“ eine solche von 97,77 Proc., die von mir analysirte 97,26 Proc. reines Natriumcarbonat. Bei größerer Sorgfalt in der Fabrication würde man jedenfalls noch höher kommen.

Chatard beschreibt ausführlich eine Anzahl von Versuchen in kleinem Maßstabe, die er im Sommer 1886 an Ort und Stelle mit Verdampfung durch Sonnenwärme und fractionirter Krystallisation anstellte, aus denen hervorgeht, wie leicht sich diese Operationen dort ausführen lassen; daß die jährliche Verdampfung nach seiner Schätzung dort 2,1 bis 2,25 m beträgt, ist schon oben erwähnt. Er kommt zu dem Resultat, daß man die Mutterlange bei der ersten Krystallisation nicht über das spezifische Gewicht 1,280 stark werden lassen solle, eher darunter, weil sonst die Menge des mit auskrystallisirenden Sulfates und Chlorides schnell anwächst, ohne daß man durch Mehrausbeute an Carbonaten entschädigt würde. Am besten wäre es, wenn man die Temperatur nie über 38° steigen lassen würde. Durch Einleiten von Kohlensäure (vom Calciniren des Urao) könnte man vermuthlich das Ausbringen an Urao aus dem Seewasser steigern und weniger Carbonat mit den Mutterlangen verlieren, die jetzt sämmtlich in den See zurückgehen. Eine Verwerthung derselben auf Kochsalz, Glaubersalz und Kalisalze steht wohl in absehbarer Zeit nicht zu erwarten; dagegen scheint einer

Ausdehnung der oben beschriebenen Fabrikation von Urao, calcinirter Soda, Bicarbonat u. s. w. auf ganz großen Umfang, selbst hunderttausende von Tonnen im Jahre, bei der für Anlage von Abdampfbecken sehr günstigen Beschaffenheit der Seenerfer und der schon bestehenden Eisenbahnverbindung kein sachliches Hinderniß im Wege zu stehen. Das Vorkommen im Owens Lake dürfte daher binnen Kurzem den amerikanischen, und dadurch überhaupt den Weltmarkt sehr wesentlich beeinflussen.

Wir schließen hier eine kurze Erwähnung der Versuche an, die Chatard darüber angestellt hat, in welchem Grade die Anwesenheit von NaCl die Löslichkeit von Na_2CO_3 in Wasser beeinflusst. Er kommt zu dem Schlusse, daß es am Günstigsten ist, wenn auf eine bei $31,3^{\circ}$ gesättigte Sodablösung (mit 30,045 Proc. Na_2CO_3) ein Drittel vom Gewichte des gelösten Na_2CO_3 an NaCl kommt; alsdann wird fast ebenso viel Na_2CO_3 ausgefällt, wie bei größerem Zusatz von NaCl, während doch die ausgefällte Soda noch nicht durch Kochsalz verunreinigt ist; die übrig bleibende Lösung enthält etwas über 19 Proc. Na_2CO_3 und 13 Proc. NaCl. Diese Beobachtung ist von Werth für die fractionirte Krystallisation von Lösungen, die beide Salze enthalten, wie es bei den alkalischen Seen regelmäßig der Fall ist. (Ausführlichere Beobachtungen über die Löslichkeit von Na_2CO_3 und NaHCO_3 in Chlornatriumlösungen hat übrigens H. Reich angestellt, Monatschr. f. Chem. 1891, 12, 464; vergl. oben S. 46 u. 49.)

Soda aus Pflanzenaschen.

Die meisten Pflanzen enthalten von den beiden Haupt-Alkalien in vorwiegender Weise das Kali, und liefern daher bei ihrer Einäscherung rohe Potasche. Eine gewisse Anzahl von Arten jedoch bedarf zu ihrem Fortkommen wesentlich des Natrons, und diese finden sich daher in der Nachbarschaft von Soolquellen, in Salzsteppen, vorzugsweise aber am Meeresstrande. Aus der Asche dieser Strandpflanzen wurde bis zu Ende des vorigen Jahrhunderts sämmtliche Soda des Handels, mit Ausnahme der Trona zc., dargestellt. Es ist übrigens zu bemerken, daß die im Meere selbst wachsenden Pflanzen, also vor allem die Fucusarten, sich zu diesem Zwecke nicht eignen; ihre Asche, der Kelp oder Varec, enthält nur ganz untergeordnet alkalische Carbonate, und wird nicht wegen dieser, sondern wegen ihres Gehaltes an Kaliumsulfat und Chlorid, und namentlich an Jod, fabrikmäßig ausgebeutet.

Die eigentlichen Sodapflanzen, welche am Meeresstrande und noch bis auf eine gewisse Strecke im Innern des Landes vorkommen, verwandeln das Chlornatrium des Meerwassers wenigstens theilweise in ihrem Körper in Oxalat, Tartrat und andere organische Natriumsalze, welche beim Einäschern Natriumcarbonat geben. Sie gehören in Europa meist der Familie der Atripliceae oder meldeartigen Gewächse an; am wichtigsten sind folgende Species: *Atriplex portulacoides*; *Chenopodium* (verschiedene Arten): *Salsola soda*, *kali*, *tragus*, *arenaria*, *clavifolia*, *vermiculata*, *brachiata*; *Salicornia arenaria*, *europaea*; *Kochia sedoides*. Aus anderen Familien: *Statice limonium* (Plumbagineae), und *Triglochin maritimum* (Junceae). In wärmeren Klimaten kommen

namentlich Ficoideen hinzu: *Reaumeria*, *Tetragonia*, *Nitraria*, *Mesembryanthemum* (*crystallinum*). (Knapp, Chem. Technol. I, 2, 384.)

Wo man Soda aus diesen Pflanzen gewinnt, pflügt man sie nach dem Gehalte ihrer Asche sehr gut auszuwählen, die besten sogar eigens anzubauen. Die Sodagewinnung war (und ist noch heute zum Theile) im Betriebe an den schottischen und irischen Küsten, mehr aber am Mittelmeere in Sicilien und Sardinien (wo sie nach Landerer, Wagner's Jahresber. f. 1862, S. 225, damals noch über 5000 Tonnen jährlich lieferte), an der spanischen Küste, namentlich in der Provinz Valencia, in Marocco, auf Teneriffa; dann in den Steppen von Süd-Rußland und von Armenien. Wie viel auf die Auswahl der Pflanzen ankommt, zeigen die Beobachtungen von Becker. Nach ihm enthalten die reichsten Aschen folgenden Procentgehalt an Natriumcarbonat: *Salsola clavifolia* 45,99, *S. soda* 40,95, *S. kali* 34,00, *S. brachiata* 26,26, *Halienemum capsicum* 36,79, *Kochia sedoïdes* 30,84, dagegen die Asche der zugleich mit diesen Arten in den südrussischen Steppen wachsenden *Schoberia acuminata* nur 7,2 Proc. (Wagner's Jahresber. f. 1859, S. 155).

Die Gewinnung der Soda aus diesen Pflanzen ist sehr einfach. Sie werden zu geeigneter Jahreszeit eingesammelt, an der Luft und Sonne getrocknet und in Gruben von 1 bis 1½ m im Quadrat mit gepflastertem Boden eingässhert. Man zündet erst ein Feuer mit dem trockensten Vorrath auf dem Boden an und nährt dieses durch successives Eintragen von neuem Materiale ununterbrochen mehrere Tage hinter einander, so daß stets nur eine geringe Menge, aber bei gutem Luftzutritt, verbrennt. Die sich ansammelnde Asche, deren Wärme in der Grube gut zusammengehalten wird, erhitzt sich allmählig bis zur Rothgluth, nimmt einen teigartigen Zustand an, wird darin zuletzt gut durch einander gearbeitet und nach dem Erkalten in großen Brocken ausgebrochen, welche für den Versandt weiter zerkleinert werden (Knapp, a. a. D.).

Statt der Gruben werden Pellieux und Mazé-Launay (Stohmann=Kerl's Chemie, 3. Aufl., 5, 318) einen Ofen an, welcher continuirliche Arbeit und Verwendung der Verbrennungsproducte zum Trocknen des Längs gestattet. 60 Tonnen grüne Algen geben darin in 24 Stunden bei einem Verbrauch von 400 bis 500 kg Steinkohlen 3 Tonnen Rohjoda (vielmehr wohl *Varec?*).

Das in den Gruben erzielte Product ist sehr verschieden, je nach der Behandlung und dem Gange der Arbeit, namentlich nach der Farbe, der Vermengung mit Kohlentheilchen &c. Dadurch entstehen Unterarten auch bei Soda von derselben Herkunft und Darstellung, z. B. in Frankreich *soude douce*, *mélangée*, *bourde*, für die spanische Soda. Die Hauptsorten unterscheiden sich jedoch nach dem Gewinnungsorte, welcher zugleich auch die Art der Gewinnung und Pflanzengattung bestimmt.

Für die beste Sorte ist von jeher die spanische angesehen worden, welche auch ihren Namen „Barilla“ der Pflanzenjoda überhaupt gegeben hat; die künstliche Soda wurde in England sogar anfangs als „British barilla“ bezeichnet. Nach Knapp bedeutet das Wort „Barilla“ die dafür angebauten Pflanzen, nämlich *Salsola soda*, *vermiculata* &c. (*barilla* oder *varilla* bedeutet im Spanischen Reiser, Röhren); nach Anderen dagegen kommt der obige Name von

„baril“, Faß, also von der Verpackung. Diese Soda ist auch als Soda von Alicante, seltener von Cartagena und Malaga, im Handel. Sie bildet feste, gesinterte, dunkelashfarbige und graublauere Massen von 25 bis 30 Proc. Natriumcarbonat. Sie ist hart und schwer zu pulvern, und hat einen scharfen alkalischen Geschmack. Sie wird aus eigens dazu angebauten Pflanzen gewonnen, welche zu Ende des Jahres gesät, im folgenden September geerntet und dann in oben beschriebener Weise eingeeignet werden. Nach Schwarzenberg, S. 266, wird aber im Mai ausgesät und schon Ende August geerntet.

Schon vorhin sind als die drei Arten der Soda von Alicante erwähnt worden die Soude douce, mélangée und bourde.

Soude douce ist eine gutgeschmolzene, aschenartige Masse mit 20 bis 25 Proc. Na_2CO_3 ; S. mélangée eine schwärzliche, blasige Masse mit scharfem Bruch; S. bourde ist eine geringere, mit vielen Kohlentheilchen vermischte Qualität, welche viel Kochsalz und erdige Bestandtheile enthält. Die Soda von Malaga und Cartagena kommt im Handel in großen, schweren Blöcken von grauer, mit weißen, grünlichen und schwarzen Flecken vermischter Farbe vor; sie enthält etwa 14 Proc. Na_2CO_3 .

Im südlichen Frankreich gewinnt man zwei verschiedene Sorten: um Narbonne aus dem Salicor, d. i. *Salicornia annua*, das „Salicor“ oder Soda von Narbonne, mit 14 bis 15 Proc. Na_2CO_3 , und die „Blanquette“ oder Soude d'Aigues-Mortes aus mehreren anderen Arten (*Salicornia europaea*, *Atriplex portulacoides*, *tragus* und *kali*; *Statice limonium*), mit nur 4 bis 10 Proc. Na_2CO_3 . Noch geringhaltiger an Natriumcarbonat sind der nordfranzösische Varec und der schottische und irische Kelp, welche aber, wie schon oben bemerkt, meist gar nicht mehr als „Soda“ zählen; doch giebt es einzelne Arten des Varec, welche zwar kein Jod, aber gerade um so mehr Natriumcarbonat enthalten, und auch der Kelp war in England und Schottland noch im Anfange dieses Jahrhunderts eine Quelle des letzteren.

Die Soda von Teneriffa ist die Asche von *Mesembryanthemum crystallinum*; sie besteht aus großen, unregelmäßigen, dunkelgrauen Blöcken und enthält etwa 20 Proc. Na_2CO_3 .

Da die Pflanzensoda nur eine gesinterte, nicht durch Auslaugen gereinigte Pflanzenasche ist, so enthält sie sämtliche anorganische Bestandtheile der Pflanzen; sie giebt daher bei der Behandlung mit Wasser stets einen bedeutenden Rückstand von Calcium-, Magnesium-, Eisenverbindungen etc. Der in Wasser lösliche Theil enthält neben Natriumcarbonat (und Kaliumcarbonat) stets auch die Sulfate und Chloride beider Alkalien, sowie auch geringe Mengen von alkalischen Sulfureten und Thioisulfaten, entstanden durch Reduction aus den Sulfaten bei der Verbrennung. Zuweilen wird die Pflanzensoda auch mit Kochsalz veretzt, um sie ansehnlich für die Seifensiederei tauglicher zu machen; einfacher gesagt, mit Kochsalz verfälscht. Genauere Analysen finden sich in der folgenden Tabelle.

1834 wurden noch 12 000 Tonnen Barilla von Spanien nach England importirt; 1850 nur 1744 Tonnen, 1856 2730 Tonnen; selbst 1864 noch 1262 Tonnen. Seitdem scheint aber diese Industrie völlig eingegangen zu sein, bis auf Darstellung von Asche für den localen Gebrauch.

Analysen von Pflanzenfoda.

	Nach Girardin (Journ. f. prakt. Chem. 36, 123)						
	von Alicante (Soude bourde)	Eherbourg Bareejał	Eherbourg Bareejał	Billete Bareejał	Unbekannten Ursprungs	Granville Bareejał	
Na ₂ CO ₃ . .	2,00	9,53	3,71	13,76	6,00	6,00	0,22
K ₂ SO ₄ . .	—	22,19	42,54	20,35	18,80	22,00	13,50
KCl . . .	—	16,00	19,64	10,53	—	—	15,60
NaCl . . .	65,00	45,78	25,38	54,11	73,20	68,00	65,68
CaSO ₄ . .	—	—	—	—	—	—	—
Unlösliches .	3,00	1,50	0,73	—	—	—	—
Jod . . .	—	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Na ₂ SO ₄ . .	30,00	—	—	—	—	—	—
Wasser . .	—	5,00	8,00	1,25	2,00	4,00	5,00
Verluft . .	—	—	—	—	—	—	—

V. Natrium (kaustische Soda).

Das Natrium bildet mit Sauerstoff mehrere Oxyde, von denen nur eines, das bei der Verbrennung von Natrium an der Luft entstehende Superoxyd, Na₂O₂, seit Kurzem (als Bleichmittel) in den Handel kommt, aber für die Großindustrie keine Bedeutung hat. Das normale Oxyd, Na₂O, kann nur aus diesem Superoxyde durch Zusammenbringen aus metallischem Natrium dargestellt werden und besitzt nur wissenschaftliches Interesse. Mit wenig Wasser zusammengebracht, wird das Natrium unter heftiger Erhitzung zu Natronhydrat (Natriumhydroxyd, Natriumcarbonat). Dieses ist eine weiße, undurchsichtige, spröde Masse von faserigem Gefüge und 2,00 bis 2,13 specif. Gew.; es schmilzt unter Rothglühhitze und verflüchtigt sich darüber, aber sehr langsam. Nach Deville zerfällt es bei der Schmelzhitze des Gußeisens in Natrium, Wasserstoff und Sauerstoff.

An feuchter Luft zerfließt das Natrium und wird später in Natriumcarbonat verwandelt. 1 Thl. Na₂O (als NaOH) braucht nach Bineau 0,47 Thle. Wasser zur Lösung. Nach Dsann dagegen lösen 100 Thle. Wasser bei

18°	32°	55°	70°	80°
60,53	72,91	100,00	116,75	127,02

Thle. Natronhydrat.

Auch in Alkohol ist Natrium leicht löslich. Natronlauge von 1,500 specif. Gew. (36,8 Proc. Na₂O entsprechend) siedet nach Dalton bei 130°. Der Gefrierpunkt der Natronlauge sinkt für je 1 g des Hydrates, 2 NaOH, 3 H₂O, auf 100 g Wasser um 0,509° (Nüdorff).

Hydrate des Natriums. Hermes (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3, 122) erhielt bei strenger Winterkälte aus einer concentrirten Lösung von Natrium-

natron (1,365 specif. Gew.) schöne, glasartige, durchsichtige, farblose Prismen, vom specif. Gew. 1,405, die bei 0° schmelzen und 30,09 Proc. Na_2O enthalten, entsprechend der Formel 2NaOH , $7\text{H}_2\text{O}$. Andere Hydrate beschreiben Berthelot (Compt. rend. 76, 111), Cripps (Fischer, Jahresb. 1884, S. 346), Götting (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 543), Pickering (Journ. Chem. Soc. 1893, p. 890). Ueber das von Gaskell, Deacon & Co. fabrikmäßig dargestellte Hydrat werden wir im praktischen Theile (Cap. 15) berichten.

Volumengewichte der wässerigen Natronlauge bei 15°.

Nach H. Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. 107, 300) von Gerlach (Zeitschr. f. analyt. Chem. 8, 279) berechnet.

Procent- gehalt der Lösung	an Natron, Na_2O	an Natrium- hydroxyd, NaOH	Procent- gehalt der Lösung	an Natron, Na_2O	an Natrium- hydroxyd, NaOH
1	1,015	1,012	31	1,438	1,343
2	1,020	1,023	32	1,450	1,351
3	1,043	1,035	33	1,462	1,363
4	1,058	1,046	34	1,475	1,374
5	1,074	1,059	35	1,488	1,384
6	1,089	1,070	36	1,500	1,395
7	1,104	1,081	37	1,515	1,405
8	1,119	1,092	38	1,530	1,415
9	1,132	1,103	39	1,543	1,426
10	1,145	1,115	40	1,558	1,437
11	1,160	1,126	41	1,570	1,447
12	1,175	1,137	42	1,583	1,456
13	1,190	1,148	43	1,597	1,468
14	1,203	1,159	44	1,610	1,478
15	1,219	1,170	45	1,623	1,488
16	1,233	1,181	46	1,637	1,499
17	1,245	1,192	47	1,650	1,508
18	1,258	1,202	48	1,663	1,519
19	1,270	1,213	49	1,678	1,529
20	1,285	1,225	50	1,690	1,540
21	1,300	1,236	51	1,705	1,550
22	1,315	1,247	52	1,719	1,560
23	1,329	1,258	53	1,730	1,570
24	1,341	1,269	54	1,745	1,580
25	1,355	1,279	55	1,760	1,591
26	1,369	1,290	56	1,770	1,601
27	1,381	1,300	57	1,785	1,611
28	1,395	1,310	58	1,800	1,622
29	1,410	1,321	59	1,815	1,633
30	1,422	1,332	60	1,830	1,643

Eine andere, von mir ſelbſt hieraus berechnete, nach Baumé=Graden geordnete Tabelle findet ſich in meinem Taſchenbuche für Sodafabrikation, 2. Aufl., S. 186 und 187; ebendaſelbſt S. 188 bis 191 eine Tabelle über die Aenderung des ſpecificiſchen Gewichtes von Aegnatronlaugen durch die Temperatur nach in meinem Laboratorium angeſtellten Verſuchen.

Selbſtredend gelten dieſe Tabellen nur für ganz reines Aegnatron; käufliche kauſtiſche Soda würde danach zu hochgrädig erſcheinen, was bei den reinſten Sorten nicht gerade viel, bei den ordinären um ſo mehr ausmacht.

Die Siedepunkte von Natronlaugen ſind nach Honigmann (Dingl. polyt. Journ. 256, 3) bei gewöhnlichem Atmosphärendruck folgende:

100 NaOH gemiſcht mit	10 H ₂ O ſiedet bei	256°
100	20	220,5°
100	30	200°
100	40	185,5°
100	50	174,5°
100	60	166°
100	70	159°
100	80	154°
100	90	149°
100	100	144°
100	120	136°
100	140	130°
100	160	126°
100	180	122°
100	200	120°
100	220	117°
100	240	115°
100	260	113°
100	280	111,7°
100	300	110,5°
100	350	108,7°
100	400	107°
100	450	106°

VI. Natriumthioſulfat.

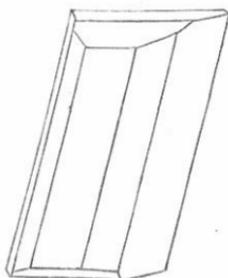
(Unteſchwefligſaures Natron, Antichlor.)

Dieſes Salz, das von Vanquelin 1802 in verwitterten Sodarückſtänden entdeckt worden iſt (Wurtz, Dict. d. Chimie 2, 1535) und auch heute, wie wir ſpäter ſehen werden, faſt excluſivlich aus dieſem Materiale dargeſtellt wird, hat die empiriſche Formel $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, alſo einen Kryſtallwaſſergehalt von 36,27 Proc. Es wurde früher allgemein als unteſchwefligſaures Natron oder, was daſſelbe beſagt, Natriumhypoſulfit, bezeichnet, und dieſer Name wird auch

von Technikern heute noch am meisten angewendet, während die wissenschaftliche Bezeichnung heute nur Natriumthiosulfat sein kann, weil die allgemein angenommene Constitutionsformel dieser Verbindung: $\text{SO}_2-\frac{\text{ONa}}{\text{SNa}}$, sie ganz deutlich als ein Sulfat hinstellt, in dem ein Hydroxyl-Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Auch ist der Name „Unterschweifligsaures Natron“ von Bernthsen mit Recht für die von ihm zuerst richtig erkannte, von Schützenberger entdeckte und in Folge einer unrichtigen Analyse „Hydroschwefligsaures Natron“ benannte Verbindung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in Anspruch genommen worden.

Das Natriumthiosulfat bildet große, farblose, wasserhelle Säulen des monoklinischen Systems, Fig. 10. Specifisches Gewicht nach Buignet 1,672,

Fig. 10.



nach Schiff 1,734, nach H. Kopp bei 10° nach dem Schmelzen und Wiedererstarren 1,736. Geruchlos, von kühlendem, hinterher bitterem, schwach alkalischem und schwefeligem Geschmack. Es reagirt nicht alkalisch und ist bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig, verwittert jedoch bei 33° . Die Krystalle schmelzen bei 45 bis 50° in ihrem Krystallwasser; die geschmolzene Masse bleibt nach dem Erkalten noch lange flüssig. Das Krystallwasser entweicht fast vollständig in zwei Monaten im Vacuum neben Vitriolöl; der Rest dann bei 100° . Beim Erhitzen wird das Salz bei 215° wasserfrei und bei raschem Erhitzen bei 233° zerfällt, unter Abscheidung von Schwefel; das wasserhaltige Salz auch schon bei langsamem Erhitzen auf 100° . Bei noch stärkerem Erhitzen verliert das Salz etwas Schwefel und wird schließlich zu einem in der Hitze fast schwarzen, nach dem Erkalten rothbraunen Gemenge von Fünffach-Schwefelnatrium und Natriumsulfat.

Beim Vermischen von 110 Thln. des Salzes mit 100 Wasser erfolgt eine Temperaturerniedrigung von $18,7^\circ$. 100 Thle. Wasser lösen nach Mulder:

bei 16	20	25	30	35	40	45	47 ^o
65	69	75	82	89	88	109	114 Thle. wasserfreies $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Nach Kremers:

bei 0	20	40	60 ^o
47,6	69,5	104,2	192,3 $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Nach Schiff bei $19,5^\circ$: 171 Thle. krystallisiertes = 108,9 Thle. trockenes Salz, zu einer Lösung von 1,3875 Vol.-Gew.

Durch Uebersättigung (welche Erscheinung gerade dieses Salz in eminentem Grade zeigt) können in 100 Thln. Wasser von 0° 217,4 Thle. $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gelöst sein, und diese Lösung bleibt unter günstigen Umständen noch bei -10° flüssig, gesteht aber unter den bekannten Umständen zu einer Eismasse.

Nach Schiff enthält eine wässrige Lösung:

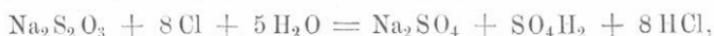
Volumgewicht bei 19°	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
1,0052	1	0,637
1,0211	5	3,185
1,0529	10	6,371
1,0807	15	9,556
1,1087	20	12,742
1,1381	25	15,927
1,1676	30	19,113
1,1986	35	22,298
1,2297	40	25,484
1,2624	45	28,669
1,2954	50	31,855

Die wässrige Lösung reagirt neutral gegen Lackmus, Methyloorange etc.; sie ist bei Luft- und Lichtabschluß einige Zeit, jedoch keineswegs unbegrenzt lange, haltbar, zersetzt sich aber langsam beim Kochen, sowie auch an der Luft. Durch Zusatz von ein wenig Salicylsäure soll ihre Haltbarkeit bedeutend erhöht werden (Voroträger, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1888, S. 641).

In Weingeist ist das Salz unlöslich und seine wässrige Lösung wird daher durch Alkohol getrübt. Durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure wird sie im ersten Augenblicke nicht verändert; bald aber zersetzt sich die frei gewordene unterchweflige Säure in Schwefel, welcher als milchige Trübung ausgeschieden wird, und SO_2 . Bemerkenswerth ist die Zersetzung des Salzes mit freiem Jod, unter Bildung von Natrium-Tetrathionat und Jodnatrium, von welcher in der Maaßanalyse so viel Gebrauch gemacht wird:



Auch in der Gewichtsanalyse wird das Salz öfters gebraucht, da es sich in der Siedehitze den Metallsalzen gegenüber in vielen Beziehungen wie Schwefelwasserstoff verhält. Durch freies Chlor wird das Thiojulfat schon in der Kälte oxydirt, worauf seine Anwendung als „Antichlor“ in der Papierfabrication und Bleicherei beruht. Nach Fardos und Gelis (Rép. chim. appl. 1859, I, 384) würde 1 kg des Salzes 1144 g Chlor binden, indem sein ganzer Schwefel in Sulfat überginge, nach der Gleichung:

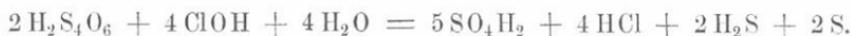


aber ich habe gezeigt (Deutsch. chem. Ges. Ber. 12, 404), daß nur etwa ein Zehntel der obigen Menge Chlor gebunden wird, indem dabei jedenfalls viel Tetrathionat, wie bei der Wirkung von Jod auf Thiojulfat, gebildet und ein weiterer Theil des Thiojulfates vielleicht in Trithionat und Sulfuret gespalten wird:



da stets Schwefelwasserstoff auftritt. Dieser ist schon früher von Cl. Winkler (Dingl. polyt. Journ. 198, 151) bemerkt und von ihm nachgewiesen worden, daß Tetrathionsäure beim Zusammentreffen mit unterchloriger Säure oder unterchlorig-

sauren Salzen, unter Bildung von Schwefelsäure und Abcheidung von Schwefel, Schwefelwasserstoff entwickelt:



Sehr wichtig für die Photographie ist der Umstand, daß eine Lösung von Natriumthiosulfat das Chlorsilber mit Leichtigkeit, Brom- und Jodsilber etwas schwieriger löst.

Zweites Capitel.

Analyse der Rohmaterialien und Producte der Sodafabrikation.

Wir behandeln hier nur die im vorigen Capitel beschriebenen Körper; die Analyse der bei der Fabrikation entstehenden Zwischenproducte, Laugen u. sind an ihrem Orte beschrieben worden. In Bezug auf weitere als die hier gegebenen Einzelheiten möge auf folgende Werke verwiesen werden:

- Lunge, Taschenbuch für die Soda-, Potasche- und Ammoniakfabriken; herausgegeben im Auftrage des Vereins deutscher Sodafabrikanten, unter Mitwirkung von Stroop, Jacobsen, Richters, Schwab und Siermann. 2. Aufl. Berlin 1893.
- Post, Chemisch-technische Analyse, 2. Aufl., 1. Bd., Braunschweig 1888 bis 1889. (Die hier einschlägigen, sehr werthvollen Artikel sind von M. Liebig verfaßt.)
- Boeckmann, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. I, 3. Aufl., Berlin 1893. (Die einschlägigen, sehr ausführlichen und berücksichtigungswerthen Artikel sind von Boeckmann selbst geschrieben.)
- Krauch, Prüfung der Reagentien auf ihre Reinheit. Berlin 1891.
- Ferner die grundlegenden allgemein analytischen Werke von Fresenius, Mohr=Classen, Cl. Winkler u. A.

Analyse des Kochsalzes.

Eine vollständige Analyse des Kochsalzes wird in den Sodafabriken sehr selten ausgeführt. Wenn man das Salz stets von derselben Bezugsquelle empfängt, so begnügt man sich meist einfach mit einer Bestimmung der Feuchtigkeit, und bei trockenem, reinem Steinsalz kann auch diese unterbleiben. In anderen Fällen muß man freilich auf die Nebenbestandtheile untersuchen, von dem das als Gyps oder Anhydrit anwesende Calciumsulfat der wichtigste ist. Nächst diesem kann man auf Magnesia prüfen; ein Ueberschuß von Schwefelsäure über die für Kalk und Magnesia nöthige Menge wird als Natriumsulfat berechnet. Unlösliche Substanz (Thon u. dergl.) sollte eigentlich in einem Fabriksalze nie in merklicher