

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige

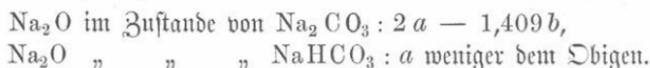
Sulfat, Salzsäure, Leblancverfahren

Lunge, Georg

Braunschweig, 1894

Drittes Kapitel. Verschiedene Methoden zur Darstellung des Sulfats

Folgende Formel gestattet, die Menge von Na_2CO_3 und NaHCO_3 in einer beide enthaltenden Lösung oder Mischung zu finden, wenn wir die Gesammtalkalinität, berechnet als Na_2O , bezeichnet mit a , und die Gesammtkohlen säure = b kennen. Dann ist vorhanden:



Analyse von Unterschwefligsaurem Natron (Natriumthiosulfat, Antichlor).

Dieses soll für photographische Zwecke chemisch rein und namentlich absolut frei von Schwefelnatrium sein, was durch die bekannten Reactionen mit essigsaurem Bleipapier oder durch Nitroprussidnatrium erkannt wird. Ein Gehalt an Schwefelsäure wird leicht durch Chlorbarium in verdünnter Lösung (in concentrirter Lösung würde BaS_2O_3 niederfallen), ein solcher an Kalk durch Ammoniumoxalat gefunden. Schweflige Säure kann man, nach Entfernung etwa vorhandenen Schwefelnatriums durch Zinklösung, im Filtrate von Schwefelzink nach Ansäuerung mit Essigsäure und Zusatz von Nitroprussidnatrium durch Rothfärbung erkennen. Um gröbere Verfälschungen quantitativ zu bestimmen, kann man das Salz mit einer Zehntel-Normaljodlösung und Stärkelösung bis zur Bläuung titriren, wobei tetrathionsaures Natron gebildet wird:



In Gemischen wird das Thiosulfat neben den anderen Verbindungen des Schwefels auf complicirteren Wegen bestimmt, die wir bei der Analyse der Sodalaugen, der gelben Schwefellaugen u. s. w. kennen lernen werden.

Drittes Capitel.

Verschiedene Methoden zur Darstellung des Sulfats.

Nur ein geringer Theil des Natriumsulfats wird im krystallisirten Zustande als Glaubersalz dargestellt, wesentlich nur das für Kältemischungen und für pharmaceutischen Gebrauch bestimmte, wo es meist nur in der Thierheilkunde angewendet wird; fast alles wird als calcinirtes Glaubersalz oder „Sulfat“ dargestellt und zum Theil als solches, z. B. in der Glasfabrikation, verwendet, zum Theil sofort weiter in Soda umgewandelt. Allerdings hat sich dieses Verhältniß seit Einführung der Ammoniakfodafabrikation schon sehr verschoben, und wird jedenfalls noch weiter zu Ungunsten dieser, früher der weitaus wichtigsten, Verwendung des Glaubersalzes verschoben werden.

Man kann die Darstellungsweisen des Sulfats in solche eintheilen, wobei es Hauptproduct, und solche, wobei es Nebenproduct ist. Bei weitem

der größte Theil alles Sulfats wurde früher als Hauptproduct dargestellt, und zwar durch Zersetzung von Kochsalz mit Schwefelsäure, oder auch durch Zersetzung von Kochsalz durch schweflige Säure bei Gegenwart von Luft. (Verfahren von Longmaid, Hargreaves &c.) Wir betrachten diese Verfahren erst später und wenden uns zu der Gewinnung von

Natriumsulfat als Nebenproduct.

In den meisten natürlichen Wassern kommen kleine Mengen von Natriumsulfat, oder genauer gesprochen, von Sulfaten und Natriumsalzen neben einander, vor. Eine industrielle Gewinnung des Glaubersalzes aus dieser Quelle ist jedoch nur in Ausnahmefällen möglich, namentlich da, wo für andere Zwecke schon eine Concentration stattgefunden hat, und man das Glaubersalz dann noch als Nebenproduct erhalten kann. Dieses ist vor allem der Fall bei der Darstellung des Kochsalzes aus Meerwasser oder aus Salzsoolen; aus den dabei fallenden Mutterlaugen, aus dem Pfannenstein &c. kann Glaubersalz häufig mit Vortheil gewonnen werden

Auch gehört hierher, und soll zuerst etwas näher beschrieben werden, die Gewinnung von Sulfat (gewöhnlich in sehr unreinem Zustande) als Nebenproduct verschiedener chemischer Fabricationen, vor allem

1. bei der Darstellung von Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure in gußeisernen Cylindern und in Glasretorten (vergl. 4. Capitel). In diesen Fällen ist die Salzsäure das Hauptproduct, und man nimmt bei ihrer Darstellung weniger als die theoretische Menge von Schwefelsäure, einmal, weil das Kochsalz viel billiger als die Schwefelsäure ist, und eher im Ueberschusse sein darf, zweitens, weil man gerade dadurch eine Verunreinigung der übergehenden Salzsäure durch Schwefelsäure vermeidet. Diese Fabrication, welche früher an verschiedenen Orten auf dem Continent und in den Vorstädten von London viel mehr als jetzt betrieben wurde, hat noch immer nicht ganz aufgehört. Das Product, in England cylinder-cake oder salt-cake genannt (letzterer Ausdruck wird jedoch nur im Osten von England dafür gebraucht; meist versteht man darunter calcinirtes Sulfat gewöhnlicher Fabrication), enthält viel überschüssiges Kochsalz, oft 7 bis 10 Proc., und hat nur eine beschränkte Verwendung; wesentlich in der Glasfabrication und in Sodafabriken, wo es mit Zusatz von etwas mehr Schwefelsäure in den Sulfatöfen zu gewöhnlichem Sulfat fertig gemacht wird. Dieses Product ist aber sehr schwer und nur zu äußerst niedrigem Preise abzusetzen. Näheres über diese Darstellungsweise folgt im vierten Capitel.

2. Bei der Darstellung von Salpetersäure fällt ein Product, welches, im Gegensatz zu dem vorigen, viel freie Schwefelsäure enthält, weil in diesem Falle von den beiden Rohmaterialien das Natriumnitrat das werthvollere, die Schwefelsäure das weniger werthvolle ist und man die Salpetersäure nur durch einen Ueberschuß von Schwefelsäure gehörig austreiben kann. Namentlich wenn die Salpetersäure in Schwefelsäurefabriken dargestellt wird, wendet man gewöhnlich einen großen Ueberschuß von letzterer Säure an, und es kommt solches Sulfat, in Deutschland als „Disulfat“, in England als „nitre-cake“,

„salonix“ (= sal enixum) oder „sally“ bezeichnet, mit 30 Proc. und mehr freier Säure (als SO_3 berechnet) vor. Diejenigen Salpetersäurefabriken, welche ihre Schwefelsäure kaufen müssen, gehen damit ökonomischer um und schicken den Retortenrückstand, oft nur mit 7 bis 10 Proc. „freier SO_3 “, in den Handel. (Selbstverständlich handelt es sich hier nie um freie SO_3 oder selbst SO_4H_2 , sondern um einen Gehalt an saurem Sulfat, NaHSO_4 .) Die Menge des auf diese Weise erzeugten sauren Salzes ist sehr bedeutend; ganz abgesehen selbst von der Schwefelsäurefabrikation werden enorme Mengen von Salpetersäure in der Theerfarben-Industrie gebraucht, z. B. zur Darstellung von Nitrobenzol, von Pikrinsäure, von Arsensäure und Phtalsäure u. s. w.; in noch größeren Mengen zur Fabrikation von Nitrocellulose, Nitroglycerin und anderen Sprengstoffen.

Man kann das Bisulfat wenigstens in den Leblancsoda producirenden Ländern in großen Mengen zur Fabrikation von Sulfat mit verwenden, wobei man es, unter Zusatz der der „freien Säure“ entsprechenden Menge von Kochsalz, mit in die Sulfatpfanne giebt (Cap. 4). Allerdings nimmt man es auch dazu ungerne und nur zu geringem Preise. Wo aber wenig oder keine Leblancsoda dargestellt wird, ist das Bisulfat sehr schwer, häufig gar nicht verwendbar. In Amerika z. B. wird es nicht selten fortgeworfen, aber zum Theil auch in Europa. Die Glasfabriken nehmen kleine Mengen Bisulfat für Flaschenglasfabrikation auf, die aber kaum in Betracht fallen.

In Orten, wo ein größerer Verbrauch an Sulfat für Glasfabrikation zu annehmbaren Preisen stattfindet, kann man das Bisulfat schon besser verwenden, indem man neutrales Sulfat daraus darstellt. Zuweilen wird es dann für sich mit so viel Salz gemengt, als gerade der in ihm enthaltenen „freien“ Säure entspricht, und in gewöhnlichen Pfannen auf neutrales Sulfat verarbeitet, ganz nach den im 4. Capitel beschriebenen Einrichtungen für die gewöhnliche Sulfatfabrikation. Am zweckmäßigsten ist es für diesen Fall, um das sonst unvermeidliche Mahlen des Bisulfats und innige Mischen mit Kochsalz zu vermeiden, wenn man es aus den Salpetersäure-Cylindern noch im flüssigen Zustande in eiserne Wagen ablaufen läßt und aus diesen direct von oben in die heiße Sulfatpfanne abläßt, die schon die nöthige Menge Kochsalz enthält; man kann dann beide Substanzen im flüssigen Zustande mit einander gut vermischen.

Wo krystallisirtes Glaubersalz verkäuflich ist, wird zuweilen solches durch Auflösen von Bisulfat in Bleigefäßen unter Anwendung von Dampf, am besten mit Zusatz von etwas neutralem Sulfat, Abklären und Abkühlung in flachen Bleikästen mit eingehängten Bleistreifen erhalten. Die „freie Säure“ bleibt in der Mutterlauge, die man wohl selten wird verwenden können, schon wegen ihres starken Eisengehaltes.

Von anderen Vorschlägen zu besserer Verwerthung des technischen Bisulfats seien folgende mitgetheilt. Herberts (Deutsch. Pat. 28769) verarbeitet es auf Glaubersalz und Kohlenensäure. Er löst es auf, läßt die Lösung in einen inwendig verbleiten liegenden Kessel mit Rührwerk laufen und setzt gemahlene kohlen-sauren Kalk zu. Die entweichende Kohlenensäure wird beliebig verwertbet, wofür man sie waschen und trocknen kann. Der Rückstand im Kessel

wird durch eine Filtrirvorrichtung in Gyps und Glaubersalzlösung getrennt und die letztere durch Eindampfen verwertbet.

Kommenhüller und Lohmann (Deutsch. Pat. 63 189) mischen das Bisulfat mit Kokspulver, glühen in einem Muffelofen und verwertben das dadurch gebildete normale Sulfat als solches, oder verwandeln es in Sulfid und zersetzen dieses mit Kohlen säure.

Barbier (Franz. Pat. 215 954; Mon. Scient. 1892, p. 219; Engl. Pat. Nr. 10 450, 1892) will aus Lösungen des technischen Bisulfats durch Abkühlung Glaubersalz gewinnen. Eine Lösung von 1,4 bis 1,5 specif. Gew. soll bei der Abkühlung auf 10° neutrales Sulfat mit 10 Mol. Krystallwasser auskrystallisiren lassen, während Schwefel säure von 1,39 bis 1,455 specif. Gew. in Lösung bleibe, natürlich zugleich mit unzersetztem Natriumbisulfat, das man durch Zusatz von 35 bis 40 Proc. Schwefel säure von 1,80 specif. Gew., oder weniger gut durch Abdampfen auf 1,53 specif. Gew. zur Abscheidung bringen könne. Der Apparat besteht aus einem gußeisernen oder bleiernen Kühlkasten mit Scheidewänden, dessen Abtheilungen man abwechselnd abkühlen kann. Zu Behandlungen von täglich fünf Tonnen Bisulfat brauche man vier Abtheilungen von je sieben Cubikmeter oder acht solche von der halben Größe.

Bouchaud=Praceig (Franz. Pat. 221 245; Mon. Scient. 1892, p. 356) will das Bisulfat zur Zersetzung von Chloralkalilösung verwenden und rechnet heraus, daß das ausfallende Calciumsulfat („Pearl hardening“) sämmtliche Kosten bezahlt mache, so daß man das Chlor umsonst habe!

3. Aus Pyritabbränden, vor allem bei der chlorirenden Röstung der Kupferkiesabbrände, werden große Mengen von Natriumsulfat erzeugt, die aber bei dessen geringem Werthe trotz vielfacher Versuche kaum irgendwo als gewinnbar erfunden worden sind. Genaueres hierüber ist in Bd. I, S. 746 und 761, mitgetheilt worden.

Auch aus Abbränden von gewöhnlichem, zinkhaltigem Schwefelkies hat man durch specielle Methoden, aber mit gleich wenig ökonomischem Erfolge, Natriumsulfat darstellen wollen; vergl. Bd. I, S. 713. Nach einem Patente der Berg- und Hüttenverwaltung in Königshütte (Nr. 28 465) soll man die zinkhaltigen Abbrände speciell dazu mit Kochsalz rösten.

4. Urquhart und Rowell (Deutsch. Pat. 26 241, auch englische Patente von Rowell 292 und 293 von 1883) erzeugen Natriumsulfat als Nebenproduct von der Aufschließung von Cölestin (Strontiumsulfat) mit Soda.

5. Kleinere Mengen von Glaubersalz fallen z. B. bei der Salmiakbereitung durch Sublimiren von Ammoniumsulfat und Kochsalz; bei der Quecksilbersublimatbereitung aus Mercurisulfat und Kochsalz; bei der Amalgamation der Silbererze; bei der Darstellung von Aluminiumchlorid für die Färberei zc. aus Kochsalz und Alaun; bei der Reinigung der Theeröle, indem man die Reinigungs-Schwefel säure und Natronlauge vereinigt, und den Theer abschöpft (genau beschrieben von Breitenlohner, Polyt. Journ. 175, 459; Wagner's Jahresber. f. 1865, S. 715); bei der Neutralisation von organischen Sulfosäuren mit viel überschüssiger Schwefel säure durch Soda, namentlich aber auch der Kali- oder Natron-Schmelzen für

Keforcin, Alizarin etc. durch Schwefelsäure. Aus dem Zinkvitriol der galvanischen Batterien will Kessler (Wagner's Jahresber. f. 1859, S. 244) durch Kochsalz das Glaubersalz gewinnen. In ganz analoger Weise gewinnt man solches aus dem Auslaugewasser gerösteter zinkhaltiger Pyrite (f. Bd. I, S. 713).

In den meisten der obigen Fälle kann bei der Billigkeit des Sulfats nur dann an eine Gewinnung desselben gedacht werden, wenn man wenigstens das wasserhaltige Glaubersalz durch freiwillige Krystallisation, z. B. beim Erkalten concentrirter Laugen, ohne alle Verdampfungskosten erhalten kann. In der Mehrzahl der Fälle läßt man die glaubersalzhaltigen Lösungen fortlaufen, weil man keinen Nutzen bei ihrer Verarbeitung auf Glaubersalz erzielen kann.

Darstellung von Sulfat aus Mutterlaugen und Nebenproducten von Salinen und Meerwasser-Salzgärten.

1. Aus den Mutterlaugen. In diesen sind immer Chloride und Sulfate von Natrium und Magnesium etc. vorhanden (das Chlorcalcium ist schon früher in Gyps umgesetzt worden und dieser in den Pfannenstein gegangen) und je nach der Temperatur ordnen sich die Säuren und Basen in verschiedener Weise zusammen. Bei den Salzgärten (marais salants) am Mittelmeere, die nach dem Verfahren von Balarde-Merle-Béchinay arbeiten (welches im Wesentlichen mit dem von Hermann schon seit Anfang dieses Jahrhunderts in Schönebeck eingeführten übereinstimmt, dessen neueste Beschreibung nach meinen Beobachtungen in der Chem. Ind. 1883, S. 205 gegeben ist), läßt man die Concentration durch freiwillige Verdunstung, nach Abscheidung des reineren Kochsalzes, noch so weit gehen, bis (bei 32¹/₂ bis 35° B.) sich ein krystallinischer Absatz aus etwa gleichen Gewichtstheilen von Bittersalz und Kochsalz bildet (= sels mixtes). Diesen läßt man abtropfen, um das zerfließliche Chlormagnesium möglichst zu entfernen, löst ihn dann in Wasser bis zur völligen Sättigung auf (31 bis 32° B.) und überläßt nun die Lösung der Abkühlung, im Winter der natürlichen, im Sommer derjenigen durch Carré'sche Eismaschinen. Dann ordnen sich die Salze so um, daß Glaubersalz herauskrystallisirt, während Chlormagnesium in Lösung bleibt:



Die Zersetzung ist jedoch am vollständigsten, wenn auf 1 Mol. Bittersalz nicht 2, sondern 3 Mol. Kochsalz kommen; man erhält dann durch Abkühlung auf — 1° bis — 2° beinahe vier Fünftel alles Glaubersalzes, welches die sels mixtes liefern können. Man läßt noch in der Kälte abtropfen und gewinnt aus den Mutterlaugen später noch bei + 5° bis + 6° (im Herbst) Krystallisationen von Bittersalz; dieses kann durch Auflösen mit Kochsalz und Abkühlen natürlich wieder Glaubersalz liefern. Man muß es vermeiden, die Abkühlung so weit zu treiben, daß sich Carnallit (KCl, MgCl₂ 6 H₂O) ausscheiden könnte; dies soll erst aus den letzten Mutterlaugen geschehen. Das rohe Glaubersalz wird öfters noch durch Auflösen in lauem Wasser und Krystallisiren gereinigt. Diese Darstellungsweise würde nicht mit dem Sulfat der Fabriken concurriren können,

wenn nicht das Kochsalz und das Chlorkalium als Hauptproducte die Kosten bezahlten und wenn nicht die Entwässerung des Glaubersalzes durch ein von Péchiney erfundenes Verfahren bewirkt würde, bei dem es mit Kochsalz (vergl. Grüneberg, Chem. Ind. 1880, S. 9) oder vortheilhafter mit „sels mixtes“ geschmolzen wird.

Nach meinen eigenen Beobachtungen wird in Giraud folgendermaßen gearbeitet. Man corrigirt die sels mixtes durch Zusatz von Bittersalz oder Kochsalz, um das eben erwähnte günstigste Verhältniß herauszubekommen, löst das Gemisch zu einer Stärke von 30° B. (= 26,3° D.) auf, fügt die später bei der Entwässerung des Glaubersalzes (s. u.) erhaltene Lösung hinzu und kühlt das Ganze mittelst einer Carré'schen Eismaschine auf + 6° ab. Das verflüssigte Ammoniak wird in einer Anzahl paralleler dünner Eisentröhen durch einen etwa 4 m langen Kasten hindurchgeleitet, geht noch durch einen zweiten Kasten von gleicher Größe und dann erst, schon größtentheils in Gas verwandelt, nachdem es noch die Lösung der sels mixtes vorgekühlt hat, in den Einspritzapparat zurück, wo es wieder zu einer Lösung verdichtet wird. Die schon vorgekühlte Salzlösung wird in entgegengesetzter Richtung durch die Kästen geführt. Die Umsetzung der Salze zu Chlormagnesium und Glaubersalz, das sich in feinkrystallisiertem, schlammigem Zustande ausscheidet, geht hauptsächlich in dem ersten Kasten vor sich. In der Längsrichtung desselben geht ein Rahmen hin und her, an welchem eine größere Anzahl von senkrecht nach unten, zwischen die Ammoniakführlöhen eintretenden Schaufeln befestigt ist. Der untere Theil jeder Schaufel ist in einem Gelenke beweglich, das nur Bewegung nach einer Richtung gestattet. Wenn sich also der Rahmen nach der einen Schmalseite des Kastens zu bewegt, so schleppen die Schaufeln nach und sind ohne Wirkung; sowie aber die Bewegung des Rahmens sich umkehrt, stellen sich die Schaufeln senkrecht und schieben den Glaubersalzschlamm nach dem anderen Ende des Kastens, wo er durch ein Bechergewerk ausgeschöpft wird und in einem großen, eisernen, inwendig zur Verhütung der Abkühlung mit dicken Holzbohlen gefütterten Troge abtropft. Hierauf wird das Salz noch in kaltem Zustande ausgeschleudert und dann dem von Péchiney erfundenen Entwässerungsproceß unterzogen. Eine Entwässerung des Glaubersalzes durch Erhitzen ist nämlich sowohl durch Feuer von unten, als im Flammfeuer eine äußerst mißliche, im Großen schwierig ausführbare Operation. Péchiney benutzt statt dessen die Eigenschaft des Gemisches von Kochsalz und Magnesiumsulfat, bei etwa 80° das Wasser stärker, als das bei dieser Temperatur schon wasserfrei ausfallende Natriumsulfat anzuziehen. Man setzt dem abgetropften Glaubersalz 45 Proc. seines Gewichtes an sels mixtes zu, erwärmt auf 80° und schleudert das sich jetzt wasserfrei abscheidende Natriumsulfat auf einer Centrifuge aus. Hierbei darf die Temperatur nie unter 33° sinken. Der noch warme Brei wird mit etwas Wasser nachgewaschen, immer noch oberhalb 33°, und liefert dann ein Sulfat mit nur 4 Proc. Wasser und fast völlig frei von Magnesiumsalz. Die dabei entstehende Lösung der sels mixtes kommt, wie oben erwähnt, zur Trennung der Salze durch Abkühlung, so daß die ganze Operation fast nichts kostet. Ein Auflösungszylinder von 2 m Durchmesser und 1,3 m Höhe und eine kleine Schleuder bilden den ganzen Apparat zur Darstellung von täglich 13 Tonnen Sulfat.

In warmen, trockenen Gegenden kann man das Glaubersalz durch längeres Liegen an der Luft verwittern lassen, wobei es zu einem wesentlich aus Na_2SO_4 , H_2O bestehenden Pulver zerfällt, das man nach Belieben in einem Flammofen ohne Schwierigkeit vollständig entwässern kann, das aber auch schon so weiteren Transport verträgt und für manche Anwendungen des Sulfats direct brauchbar ist.

2. Aus dem Pfannenstein der Salinen, welcher im Wesentlichen aus Natrium- und Calciumsulfat besteht. Man laugt diesen mit Wasser aus, wobei der in der Glaubersalzlösung unlösliche Gyps zurückbleibt. Im Großen benutzt man vier neben einander stehende Behälter, welche mit Pfannenstein beschickt und dann mit schwach erwärmtem Wasser gefüllt werden. Nach 24 Stunden läßt man die Flüssigkeit durch ein Zapfenloch am Boden ab, pumpt sie in den zweiten Bottich, läßt sie dort wieder 24 Stunden stehen, dann geht sie in den dritten und vierten. Der erste Behälter ist indessen mit frischem Wasser gefüllt worden, was viermal wiederholt wird, worauf man ihn entleert und den ausgelaugten Pfannenstein als Düngegyps verkauft. Die Flüssigkeit aus dem vierten Behälter wird noch einmal in dem ersten mit mehr Salz in Berührung gebracht und dadurch ganz gesättigt. So erhält man im Sommer Laugen von 25 bis 26° B. (21 bis 22° D.), welche man entweder in hölzernen Bassins bis zum Winter aufbewahrt, wo schon bei geringer Frostkälte das Glaubersalz auskrySTALLISIRT, oder durch Verdampfen concentrirt, durch leinene Beutel filtrirt und bei gewöhnlicher Temperatur krySTALLISIREN läßt. Als KrySTALLISATIONSgefäße dienen lange, flache, hölzerne, ausgebleite Tröge, oft 6,3 m lang und 1,9 m breit; die Flüssigkeit darf darin nicht höher als 78 mm stehen, weil sonst zu große, im Handel nicht beliebte KrySTALLE entstehen. Sobald die KrySTALLISATION beginnt, zieht man einen hölzernen Spatel einmal von einem Ende des Schiffes bis zum anderen; die gelinde Bewegung bewirkt die Abscheidung einzelner KrySTALL-INDIVIDUEN, die sich bei der später wieder eintretenden Ruhe vorzugsweise nach ihrer Längenaxe ausdehnen und daher das eigenthümliche spießige Aussehen erhalten, welches dem sogenannten englischen Glaubersalze eigen ist. Würde man die Flüssigkeit zu sehr bewegen oder sie rühren, wie es bei der KrySTALLISATION des Bittersalzes geschieht, so würde man statt der ausgebildeten KrySTALLISATION nur Salzschlamm erhalten. Bleibt die Flüssigkeit dagegen in vollkommener Ruhe, so scheidet sich das Glaubersalz vorzugsweise an den Wänden und am Boden in Form wohlausgebildeter, großer, fester KrySTALLMASSEN ab, die mit dem Meißel abgelöst und zerschlagen werden müssen.

Nach dem vollständigen Erkalten zieht man die Mutterlauge mit einem Heber ab, bringt das Salz in einen mit Zapfloch versehenen Bottich und läßt die Flüssigkeit rein abtropfen. Um die Mutterlauge möglichst zu entfernen, gießt man mit einer Brause etwas möglichst kaltes Wasser darauf und läßt es wenigstens 24 Stunden stehen, um die dadurch gebildete Lösung vollständig abtropfen zu lassen. Das Trocknen des Salzes geschieht auf geflochtenen Hürden, im Sommer an der freien Luft an einem vor Staub geschützten Orte, im Winter in sehr schwach geheizten Räumen. Man läßt die KrySTALLE nie länger mit der Luft in Berührung, als bis sie gerade an ihrer Oberfläche die ersten Spuren der Verwitterung zeigen, da sie sonst ein unansehnliches Aeußeres erhalten würden.

(Diese Beschreibung der Darstellung von Glaubersalz aus Pfannenstein findet sich in Stohmann=Kerl's Chemie, 3. Aufl. 5, 253.)

3. Bei der Verarbeitung der Asche von Seetang (Kelp, Varec) wird ebenfalls Natriumsulfat erhalten, und zwar nachdem die Krystallisationen von Kaliumsulfat, Chlorkalium, Chlornatrium und Natriumcarbonat entfernt sind, und ehe die Behandlung auf Jod beginnt. Das Nähere gehört in das betreffende Capitel.

4. Gewinnung von Glaubersalz aus dem Staßfurter Kieserit. Diese Gewinnung kann zwar ebenfalls als die eines Nebenproductes behandelt werden, soll aber, da sie bedeutende Wichtigkeit erlangt hat und Magnesiumsulfat direct zu diesem Zwecke dargestellt wird, erst weiter unten bei dem Verfahren zur Darstellung von Glaubersalz als Hauptproduct behandelt werden.

5. Natriumsulfat aus Kryolith. S. Bauer (Deutsch. Pat. 52636; Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 406) zeigt, daß Kryolith (5 Thle.) mit wasserfreiem Calciumsulfat (12 Thle.) geschmolzen in folgende Reaction eintritt:



Die Schmelze wird ausgekocht, die Lösung eingedampft, vom ausgeschiedenen Gyps abfiltrirt und zum Krystallisiren gebracht. Auch durch anhaltendes Kochen von Kryolith, Gyps und Wasser soll dieselbe Reaction eintreten. Der Rückstand von Fluoraluminium und Fluorcalcium soll auf Aluminiumsulfat und Flußsäure bezw. Fluorammonium verabreicht werden. — Es ist unbegreiflich, wie der Erfinder gegenüber dem gewöhnlichen Kryolithaufschließungsverfahren mit Calciumcarbonat (vergl. Bd. III), wobei man freie Thonerde und reines Natriumcarbonat erhält, ein Verfahren für vortheilhaft halten kann, bei dem man das Natron als geringwerthiges Glaubersalz und das Aluminium in einem rohen Rückstande erhält.

Gewinnung von Sulfat als Hauptproduct.

Folgende Methoden sind für die Sulfatgewinnung aus Kochsalz als Hauptproduct vorgeschlagen, resp. ausgeführt worden.

1. Erhitzen von Kochsalz mit Schwefelsäure. Dieses ist die allgemein ausgeübte und später im Einzelnen zu beschreibende Methode der Sulfatfabrikation (4. Cap.).

2. Erhitzen von Kochsalz mit schwefliger Säure und atmosphärischer Luft. Dieses ist der ebenfalls später genauer zu beschreibende Proceß von Hargreaves und Robinson (5. Cap.).

3. Erhitzen von Kochsalz mit Metallsulfüren, speciell Schwefelkies und Kupferkies. Die Idee, durch Rösten von Kochsalz mit Pyrit Glaubersalz zu erzeugen, ist jedenfalls schon eine sehr alte; Berzelius (Lehrb. d. Chemie, 4. Aufl., Bd. IV, S. 153, vom Jahre 1836) erwähnt sie als Vorschlag, allerdings mit Zusatz von Kohlenpulver. Die Thatsache, daß Pyrite oder schwefelkieshaltige Braunkohlen unter diesen Umständen beim Auslaugen Glaubersalz geben, muß schon im vorigen Jahrhundert bekannt gewesen sein, denn die vom französischen Wohlfahrtsausschusse 1792 eingesetzte Commission hielt, nach dem officiellen

Berichte, diese Darstellung für vortheilhafter und empfehlenswerther als die von Leblanc vorgeschlagene (Wagner, *Regesten*, S. 32; *Jahresb. f. 1857*, S. 103). Sie bewährte sich freilich in der Praxis nicht, und das Verfahren wurde wohl auch im Großen nie schwinghaft ausgeführt. Dagegen wurde man bald darauf aufmerksam, daß bei der in Hüttenprocessen vorkommenden chlorirenden Röstung von Schwefelmetallen (s. Bd. I, S. 720 ff. über die Kupfergewinnung aus Kiesabbränden) ein großer Theil des Schwefels sich in dem Röstgute als Glaubersalz vorfindet; und solches als Nebenproduct auftretendes Glaubersalz kam auch wirklich in den Handel. Dies mag auch die Veranlassung gewesen sein, warum Longmaid mit einer Erneuerung des Verfahrens hervortrat, welche mit großer Energie eine ganze Reihe von Jahren durchgeführt wurde und großes Aufsehen erregte, aber doch schließlich aufgegeben werden mußte. Sein erstes Patent datirt vom 20. October 1842; ein zweites vom 1. Januar 1844 setzt nichts Wesentliches zu. Er schreibt vor, schwefelhaltige Erze mit Kochsalz, im Verhältniß von wenigstens 60 NaCl auf 40 Schwefel, in einem Flammofen mit vier Herden zu behandeln, wobei jeder folgende Herd, vom Feuer aus gerechnet, etwas höher als der vorhergehende ist; die Mischung wird auf dem höchsten Herde eingeführt und allmählig weiter hinuntergeschafft; das Product liefert beim Auslaugen mit Wasser Glaubersalz, Kochsalz und Kupfersalze. Durch metallisches Eisen wird das Kupfer ausgeschieden, die Eisensalze durch Kalk niedergeschlagen und aus der Mutterlauge durch Abdampfen das Glaubersalz gewonnen. Der Luftzutritt beim Rösten an den verschiedenen Stellen des Ofens muß genau geregelt werden, so daß sich zuerst nur Ferrisulfat bildet, aus welchem bei erhöhter Temperatur Schwefelsäureanhydrid frei wird, welches nun mit dem Kochsalz Natriumsulfat und freies Chlor giebt, neben schwefliger Säure, aber bei Luftzutritt mit wenig Entwicklung von solcher. Folgende Reactionen können bei Luftzutritt eintreten:



oder bei Gegenwart von Wasserdampf



Die letztere Reaction geht zwar bei dem ursprünglichen Longmaid'schen Verfahren nur nebensächlich vor sich, ist aber viel vollständiger als die erste, und es wird deshalb auch bei dem Hargreaves'schen Verfahren immer Wasserdampf zugezogen. Der öfters (nicht von Longmaid) gemachte Zusatz von Kohlenklein dient nur als Brennmaterial und erscheint nicht allein ganz unnöthig, da man gar keine große Hitze haben will, sondern sogar schädlich durch Reduction von Sulfat zu Sulfid.

Dadurch, daß die Mischung in dem Flammofen nur allmählig von den kälteren Stellen nach den heißesten geschafft wird, wobei das Kochsalz sich allmählig in Sulfat umsetzt, wird die Mischung fähiger, eine hohe Temperatur zu ertragen, ohne zu schmelzen. Gerade diese leichte Schmelzbarkeit der Masse macht eine der Hauptschwierigkeiten des Verfahrens aus, weil man dadurch gezwungen ist, bei mäßiger Hitze zu arbeiten, und die Zersetzung sehr langsam und unvoll-

ständig ist, wenn geschmolzene Theile vorhanden sind. Auch ist bei der Operation ein Verlust von Schwefel in Form von schwefliger Säure nicht zu vermeiden. Der Vortheil des Verfahrens lag aber zur Zeit seiner Einführung darin, daß man sonst wenig werthvolles und geringhaltiges Erzklein verwenden und noch kleine, damals nicht auf anderen Wegen vortheilhaft zu gewinnende Mengen von Kupfer und Zinn (aus dem Rückstande) erhalten konnte. Das erhaltene Sulfat war freilich zu stark kochsalzhaltig, um direct in der Sodafabrikation verwendet zu werden, und mußte erst mit Schwefelsäure in gewöhnlichen Pfannen erhitzt werden. Longmaid ließ die Röstgase durch hölzerne in Wasser untergetauchte Canäle streichen, in welchen Salzsäure und Eisenchlorid sich verdichteten, während Chlor übrig blieb und zur Darstellung von Chloralkali verwendet wurde; freilich war auch dieser nur geringhaltig und sollte durch starkes Chlorgas von gewöhnlicher Provenienz auf den nöthigen Gehalt gebracht werden (wirklich starken Chloralkali wird man auf diese Weise sicher nie erhalten).

Das Longmaid'sche Verfahren wurde eine ganze Reihe von Jahren zu St. Helens in Lancashire von dem Erfinder selbst, zu Ardrossan in Schottland und zu Wallfend am Tyne ausgeführt. In Schottland verwendete man (Wagner's Jahresh. f. 1861, S. 171) einen schwefelkieshaltigen Schiefer, mit 10 bis 30 Proc. Schwefel, welcher mit rohem Steinsalz zusammen fein gemahlen, in Ziegelform gebracht und nach dem Trocknen in einem Ofen gebrannt wurde. Nach drei bis vier Wochen war die Zersetzung ziemlich vollständig; die gebrannten Ziegel wurden in Bottichen ausgelaugt, die Lauge zur Trockne verdampft, wegen des bedeutenden Salzgehaltes der Masse noch einmal mit Schwefelsäure behandelt und möglichst stark erhitzt, um das aus den Schiefen herrührende Eisen- und Aluminiumchlorid zu zersetzen. Ein ähnliches Material bilden die pyritreichen Rückstände von der nassen Aufbereitung der schieferigen Kohle von Gonhenans (Haute-Saône) und anderer Localitäten.

Das in Wallfend einige Zeit angewendete Verfahren war dem ursprünglichen Longmaid'schen ähnlicher und unterscheidet sich von ihm hauptsächlich durch den in Fig. 16 und 17 skizzirten Ofen. Der durch das Feuer in *a* geheizte Flammofen hat nur zwei Herde *b* und *c*, von denen *b* horizontal, *c* nach hinten ansteigend ist; über dem hinteren Theile von *c* erhebt sich der „Kiln“ *d*, dessen Roststäbe *ee* in dazu gelassenen Oeffnungen *ii* leicht beweglich sind; oben ist er durch den Deckel *f* abgeschlossen, welcher nur zum Einführen neuer Chargen geöffnet wird. *g* ist ein von dem Kiln, *h* ein von dem Ofen selbst nach dem Kamin führender Zugcanal, beide mit Schiebern versehen. Die Oeffnungen *ii* dienen auch zum Einlassen und zur Regulirung der Luft; auch durch die Arbeitsthüren *kk* kann dies geschehen. Die frische Mischung kommt also zuerst durch Oeffnung von *f* in den Kiln *d*; dann, wenn die Beschickung aus *b* ausgezogen, und diejenige von *c* nach *b* weitergeschafft ist, werden die Roststäbe von *ee* ausgezogen und der Inhalt von *d* nach *c* fallen gelassen, worauf man die Roststäbe wieder einschiebt und *d* von Neuem beschickt. Für gewöhnlich gehen die Feuergase aus dem Ofeninnern durch den Kiln *d* und dann durch den Zug *g* nach dem Kamin; nur wenn die Hitze zu groß wird, läßt man durch passende Schieberstellung einen Theil der Feuergase direct durch *h* abströmen.

Das Pongmaid'sche Verfahren hat zwar die Concurrenz mit dem gewöhnlichen Sulfatverfahren nicht aushalten können, einmal wegen der schon berührten Unvollständigkeit der Zerlegung, welche eine neue Behandlung mit Schwefelsäure nöthig macht; zweitens wegen der Nothwendigkeit, die Röstproducte durch Auslaugen zu trennen und auf die Herstellung von wasserfreiem Sulfat wieder Brennmaterial zu verwenden. Es ist deshalb schon längere Zeit verlassen worden; aber es hat den Anstoß zu zwei wichtigen Processen gegeben, nämlich der Kupferextraction durch chlorirende Röstung mit wasser Extraction, und der directen Darstellung von Glaubersalz durch Trennung der Pyritöfen von dem Salze,

Fig. 16.

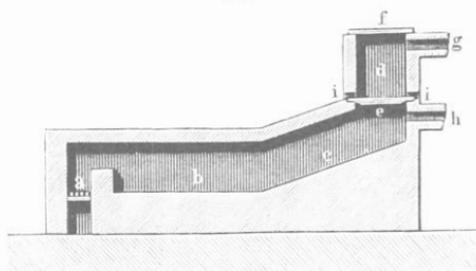
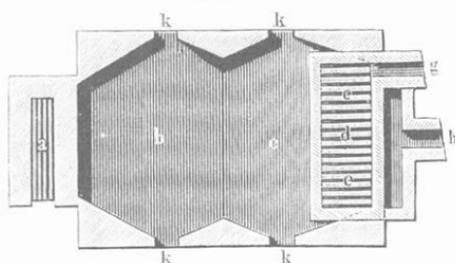


Fig. 17.



wobei die Nothwendigkeit des Auslaugens fortfällt, nach Hargreaves und Robinson.

Ähnliche Methoden sind vorgeschlagen worden von Carny; auch von Mesdach (französ. Patent 1858; Wagner's Jahrb. f. 1858, S. 118); dieser leitet schon das durch gesonderte Röstung der Schwefelkiese erzeugte Gas über angefeuchtetes Kochsalz; dabei soll die schweflige Säure Wasser zersetzen und der hierbei von letzterem gelieferte Sauerstoff dann zur Bildung von Sulfat aus NaCl und SO₂ Veranlassung geben. Das Verfahren ist ein Vorläufer desjenigen von Hargreaves, freilich mit sehr unvollkommenem Verständniß des Vorganges.

Dann von Thibierge (Polyt. Journ. 170, 312); dieser mischt 300 Torf, 300 Pyrit und 65 Kochsalz und erhält eine Ausbeute von 162 Sulfat (?).

Kobb (englische Patente vom 26. März und 2. April 1853) will Sulfat auf die Weise erzeugen, daß er schweflige Säure über eine schwach glühende Mischung von Kochsalz und Eisenoxyd leitet, oder statt des letzteren Pyrit, Braunstein u. mit Thon zu Kugeln oder Ziegeln annimmt. Mit Zulassung von Wasserdampf werde dabei salzsaures Gas entwickelt, ohne diesen, trockenes Chlorgas. Kobb trennte also schon vor Mesdach die Röstung des Pyrits von der Verwendung der schwefligen Säure, behielt aber deren größten Nachtheil, die Vermischung des Salzes mit anderen Materialien, und somit die Nothwendigkeit der Auslaugung, bei. Er kann auch nur ein Vorläufer von Hargreaves genannt werden.

Weldon patentirte am 5. Februar 1872 die Darstellung von Sulfat durch Erhitzen von Kochsalz mit Schwefelmangan, mit Zuführung von Luft oder von Luft und Dampf zugleich; dann auch von Kochsalz mit Manganoxyd und

Kupferoxyd oder Eisenoxyd in einem Strome von schwefliger Säure zugleich mit Luft, resp. auch mit Dampf, oder in einem Strome von Schwefelsäureanhydrid, oder von Kohlenoxyd, kurz alle möglichen Combinationen, von denen aber keine einzige irgend welche praktische Ausföhrung gefunden zu haben scheint.

Nach einem englischen Patente von Hutchinjon (1. Januar 1876) soll man eine fein gepulverte Mischung von alkalischen Chloriden und Schwefelmetallen oder Schwefel in einem Thurm oder rotirenden Cylinder herabfallen lassen, während eine auf Rothgluth erhitzte Mischung von Luft und Wasserdampf durchstreicht; oder man soll die Chloride für sich als Pulver herunterregnen lassen, und die aus den Schwefelmetallen besonders erhaltenen Röstgase, gemischt mit Wasserdampf, darüber streichen lassen: namentlich könne man dieses im Falle sonst verloren gehender Röstgase von metallurgischen Processen thun. Das erstere wäre also das Longmaid'sche, das zweite das Hargreaves'sche Verfahren mit der Abänderung, daß die pulverförmigen Substanzen als Staubregen mit erhitzten Gasen direct in Veröhrung gebracht werden. Die entweichende, mit Chlor gemischte Salzsäure soll in gewöhnlicher Weise verwerthet werden. — Dieses Verfahren dürfte an sich unüberwindliche praktische Schwierigkeiten darbieten und jedenfalls für die Sulfatfabrication als solche ohne alle Bedeutung sein.

4. Aus Kochsalz und Magnesiumsulfat. Schon Scheele beobachtete 1787, daß wenn man Lösungen von Magnesiumsulfat und Kochsalz mischt und die Mischung bis mindestens -3° abkühlt, Glaubersalz herauskrystallisirt und Chlormagnesium in der Mutterlauge bleibt (Wagner, *Reagenen*, S. 25). Jedoch ist wohl das oben erwähnte, seit 1767 als „Friedrichs'salz“ verwendete Product der Saline Friedrichshall im Hildburghausischen schon auf ähnliche Weise dargestellt worden, freilich ohne Verständniß des Vorganges. Die Benennung der betreffenden Reaction in Südfraukreich für die Mutterlauge der Salzgärten und in Staßfurt für die Lösungsrückstände von Abraumjalz ist schon früher besprochen worden (S. 107). Als eigentliches Hauptproduct sollte Glaubersalz aus Bittersalz, welches sich in verschiedenen Gegenden Spaniens, namentlich in der Provinz Toledo nahe bei Madrid findet, nach Ramon de Luna erhalten werden (Wagner's *Jahresb.* f. 1885, S. 59). Man soll ein inniges Gemenge von 2 Thln. krystallisirten Bittersalzes, oder besser $1\frac{3}{4}$ Thln. leicht getrockneten Salzes und 1 Thl. Kochsalz bis zum Dunkelrothglühen erhitzen: Salzsäure entweicht und der Rückstand besteht wesentlich aus Natriumsulfat und Magnesia. Wird derselbe bei 90° mit Wasser behandelt, so löst sich das Glaubersalz und etwas unzersezt gebliebenes Magnesiumsulfat, welches letztere durch Kalkmilch in Calciumsulfat und Magnesia verwandelt und so entfernt wird. De Luna hat auf diese Weise 12 Tonnen Glaubersalz dargestellt, aber keine Nachfolger gefunden.

Uebrigens hat Lord Dundonald schon viel früher dasselbe Verfahren angewendet. In seinem Patente vom 28. Februar 1795 schreibt er vor, Glaubersalz darzustellen, indem man Seerjalz oder Steinsalz mit Sulfaten von Thonerde, Eisen, Magnesia (ausdrücklich noch als Epsom salts = Bittersalz bezeichnet) oder Gyps, alle in Lösung oder anderweitig mische, und dazu eine passende Menge Thon, am besten eisenhaltigen, setze, trockne, mahle und in einem Stannosen, Tiegel und dergleichen erhitze, bis die Salzsäure ausgetrieben ist. Dann soll man

das Glaubersalz durch Auslaugen und Auswaschen ausziehen und krystallisiren oder zur Trockniß eindampfen. Bittersalz und Kochsalz, zusammen gegliht, werden auch ohne Zusatz von eisenhaltigem Thon, aber nicht so vollständig, aufgeschloffen.

Margueritte erhielt 1855 ein Patent auf die indirecte Darstellung von Glaubersalz aus Bittersalz durch Vermittelung von Bleisulfat, welches weiter unten noch einmal erwähnt werden wird; ebenso wie Anthon's Verfahren, wobei Gyps mit angewendet wird.

Größere Wichtigkeit hat diese Darstellung erst erlangt, seitdem eine äußerst billige Quelle von Magnesiumsulfat in dem Staßfurter Kieserit erschlossen worden ist. Der Kieserit ($MgSO_4, H_2O$) wird in Staßfurt aus den Ausflöngsrückständen von der Behandlung der Abraumsalze auf Kalisalze gewonnen. Diese Rückstände enthalten noch 55 bis 60 Proc. Kochsalz, 25 bis 30 Proc. Magnesiumsulfat, außerdem etwas Chlorcalcium, Anhydrit, Thon, Boracit und Wasser. Die Verwendung des Kieserits, um daraus zunächst eigentliches Bittersalz ($MgSO_4, 7 H_2O$) und aus diesem wieder andere Chemikalien darzustellen, ist wohl zuerst von Elemm vorgeschlagen worden (französisches Patent vom 6. October 1863; Wagner's Jahresh. f. 1864, S. 256). Man wendet das von ihm beschriebene Verfahren zur Abscheidung des Kieserits selbst im Wesentlichen noch jetzt an (Frank in Hofmann's Wiener Bericht I, 363); dagegen haben seine übrigen dajelbst beschriebenen Vorschläge zur weiteren Verwendung des Kieserits für Glaubersalz- und Sodagewinnung keine praktische Ausföhrung erlangt. Die Löserückstände werden in einem Gefäße mit fälschem durchlöchertern Boden mit einem Strome kalten Wassers behandelt, welches den Kieserit mehlförmig fort-schwemmt, während das Steinsalz theils gelöst wird, theils in größeren Stücken zurückbleibt. Das Wasser mit den darin suspendirten Theilen wird durch ein feinnaschiges Sieb von größeren Theilen getrennt und dann fractionirtem Ab-sitzen unterworfen, wobei man den Kieserit verhältnißmäßig rein erhält, nämlich mit 55 bis 60 Proc. $MgSO_4$, 8 bis 10 $CaSO_4$, 2 bis 4 $NaCl$, der Rest ist wesentlich Wasser. Durch Verwitternlassen und Behandeln mit heißem Wasser kann man daraus leicht Bittersalz darstellen, was nach Bedarf geschieht, und daraus kann man dann nach der Balard'schen Methode auch Glaubersalz erhalten. Dazu verwendet man aber in der Regel (seit 1865) schon den rohen Lösungsrückstand, in dem gleich das nöthige Kochsalz mit vorhanden ist (s. Frank a. a. D., S. 370). Anfangs begegnete man großen Schwierigkeiten, größere Laugenmassen während der Winterkälte rasch darzustellen und zu verarbeiten; die nahe liegende Verwendung von Eismaschinen schreckte durch die bedeutenden Anschaffungs- und Unterhaltungskosten ab (vergl. den amtlichen Bericht, der im Jahre 1864/65 im Auftrage der preußischen Regierung nach Süd-Frankreich gesendeten Dr. Grüneberg und Bergassessor Althaus bei Michels, Wagner's Jahresh. f. 1865, S. 289), und selbst die Idee, aus den Rückständen sofort nach dem Herauslösen des Kalisalzes eine zur Glaubersalzgewinnung geeignete Lauge zu erzeugen und diese in großen, wasserdichten, gemauerten Behältern bis zum Winter aufzubewahren, stieß auf große praktische Schwierigkeiten bezüglich der Dicht-haltung der Behälter. Nach diesen namentlich von Ziervogel und Tuchen

gesammelten Erfahrungen ist man überall darauf zurückgekommen, die Darstellung der Glaubersalzlösungen nur im Winter und so lange zu betreiben, als eine entsprechend niedrige Temperatur herrscht, und die während der anderen Monate auf die Halbe gestürzten Löserückstände (wobei sie durch Verwitterung um so geeigneter zur Verarbeitung werden) zusammen mit den im Winter fallenden in großen, mit mechanischen Rührwerken versehenen Apparaten durch einströmenden Dampf rasch zu lösen und, nachdem sie durch Absetzen geklärt sind, auf entsprechend großen hölzernen Kühlschiffen ausfrieren zu lassen. In der Fabrik von Fr. Müller ist eine einfachere Methode üblich, nämlich die Rückstände in großen Bottichen mit falschem Boden durch darüber fließendes warmes Wasser zu lösen. Dieses Verfahren gewährt eine weniger vollkommene Ausnutzung derselben und ist auch nur auf schon verwitterte Rückstände anwendbar, in welchen der Kieserit bereits zu Bittersalz, resp. Glaubersalz, verändert ist. Solche, mehrere Jahre im Freien gelagerte, Rückstände aus Franc's Fabrik enthielten:

MgSO ₄	14,49
Na ₂ SO ₄	13,96
CaSO ₄	2,26
NaCl	27,09
KCl	1,60
Unlösliches	10,48
Wasser	30,12

Die zur Anwendung kommenden frischen Lösungsrückstände müssen durch Abspülen mit Wasser von anhängendem Chlormagnesium und Carnallit befreit werden, weil schon ein geringer Gehalt daran die Krystallisation des Glaubersalzes bedeutend beeinträchtigt. Dagegen wird diese durch einen Ueberschuß an Kochsalz befördert, und man fortirt deshalb die Rückstände schon so, daß auf 1 Mol. Bittersalz 2 Mol. Kochsalz kommen. (Es soll wohl heißen 4 Mol.; 2 Mol. ist die theoretische Menge, nämlich das Äquivalent)

Das auskrystallisierende rohe Glaubersalz hat im Mittel folgende Zusammensetzung:

Natriumsulfat	40,22
Natriumchlorid	1,23
Magnesiumsulfat	0,47
(Als Kieserit)	
Magnesiumchlorid	0,92
Calciumsulfat	1,12
Rückstand (unlöslich)	1,40
Wasser	54,64

Es ist wegen seines Gehaltes an Kochsalz und Chlormagnesium für die wenigsten Zwecke brauchbar. Es wird daher entweder noch einmal aufgelöst und umkrystallisirt („raffiniertes Glaubersalz“) oder durch Verdampfen resp. Auskochen der Lösungen in wasserfreies Natriumsulfat umgewandelt. In beiden Formen wird es von den Consumenten, besonders den Glasfabriken, dem aus Kochsalz und Schwefelsäure dargestellten Glaubersalz vorgezogen, da es bei

richtiger Darstellung eisen- und säurefrei ist. Seine Durchschnitts-Zusammensetzung ist:

Calciniertes Glaubersalz	Prima	Secunda
Natriumsulfat	97	94
Calciumsulfat	1,1	1,1
Natriumchlorid	1,6	2,5
Unlösliches	0,3	2,2
Eisenoxyd	0,04	0,07

Das krystallisirte Glaubersalz kann man entweder in großen Krystallen (Sodaform), oder in kleinen (Bittersalzform, Schneefalz) gewinnen (vergl. 6. Capitel); beide werden leider vielfach zur Verfälschung der Soda, bezw. des Bittersalzes, angewendet, weniger das letztere, weil der Preis von Glaubersalz und Bittersalz jetzt nahezu gleich steht.

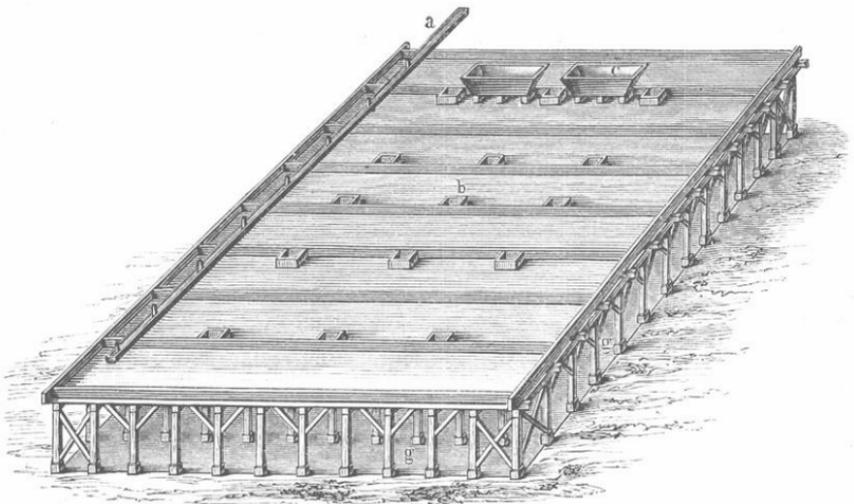
Nach obigem Verfahren wurden in der Fabrik der Vereinigten Actiengesellschaft Leopoldshall (deren Anlage von Ziervogel, Frank und Vorsche herrührt) im Winter 1872/73 circa 3750 Tonnen, 1873/74 circa 7500 Tonnen, 1874/75 endlich 12500 Tonnen rohes Glaubersalz gewonnen und verarbeitet. Die Kühlapparate haben 12000 qm Oberfläche und liefern bei günstigen Nächten bis zu 150 Tonnen rohes krystallisirtes Glaubersalz in 24 Stunden. Wenn sämtliche Fabriken in Staßfurt-Leopoldshall ihre Rückstände in ähnlicher Weise verarbeiten wollten, so könnte man 35000 Tonnen rohes krystallisirtes = 11500 bis 12000 Tonnen calciniertes Sulfat¹⁾ erhalten, aber da die Anlage dazu viel Raum und Geld erfordert, so ziehen viele Fabriken die einfachere Kieseritwäsche vor. Dinehin kommt das auf diesem Wege gewonnene Sulfat kaum billiger zu stehen, als an den meisten überhaupt dazu passenden Orten aus Kochsalz und Schwefelsäure gemachtes.

Zu obigen Beschreibungen sei aus dem vorzüglichen Handbuche der Kali-Industrie von E. Pfeiffer (1887), auf das für noch weitere Einzelheiten in Bezug auf die Staßfurter Verhältnisse verwiesen werden muß, Folgendes über die dort übliche Arbeit nachgetragen. Als Rohmaterial dient der „Löserückstand“ der Chloralkaliumfabriken, mit 45 bis 55 Proc. NaCl, 25 bis 30 Proc. MgSO₄ zc., und gewisse, in der Kieseritregion vorkommende Schichten von etwa gleichem Gehalt an diesen Salzen. Bei sehr niedrigem Preise von Kieserit (2 Mk. pro Tonne) kann man auch solchen direct mit Steinsalz gemischt verarbeiten. Theoretisch würde man auf 100 Thle. Magnesiumsulfat nur 97,43 Thle. Chlornatrium brauchen; in der Praxis zieht man die doppelte Menge des letzteren vor. Verwitterung befördert sehr die Verarbeitung des Rückstandes; schon acht Tage sind von wesentlichem Nutzen. Die Hauptsache, auch in Bezug auf die Kosten, ist die Darstellung der Lösung. Die beste Ausbeute erhält man dadurch, daß man den,

¹⁾ Nach neuerer Schätzung in Pfeiffer's Handbuch der Kali-Industrie (1887) betrug die Menge des damals im Jahre wirklich gewonnenen (krystallisirten) Glaubersalzes 10000 Tonnen, die möglicherweise zu erhaltende 50000 bis 70000 Tonnen, welche Menge jedoch nie realisirt werden würde.

nöthigenfalls durch Aufhacken oder Sprengen aufgelockerten „Löserückstand“ in Stücken von Faust- bis Kopfgröße in Holzbottiche von 5 bis 8 cbm Inhalt auf einen Lattenboden mit 1 cm weiten Löchern bringt, der mit alten Zutesäcken bedeckt ist, und sie dort mit Wasser von 45 bis 50° überrieselt. Die entstehende Lösung soll immer noch 33° warm sein und 31 bis 33° B. (= 27 bis 29° D.) zeigen, wenn sie in die Krystallisirkästen gelangt, welche Stärke bei gut verwittertem Löserückstand schon bei 1/4stündiger Berührung erreicht wird. 1 cbm Löserückstand = 1620 bis 1650 kg kann 5 cbm Lauge geben. Statt dieses älteren, aber recht guten Verfahrens wird in neueren Fabriken mehr die folgende Einrichtung angewendet, wobei das kostspielige Lockern des Rückstandes und dessen doppelter Transport wegfällt. Man läßt die Rückstände von der Auflösung des rohen Carnallits frisch und noch warm in die tiefer stehenden Apparate für die Glaubersalzarbeit ab und bringt sie dort durch 1/4 bis 1/2stündiges mechanisches

Fig. 18.



Umrühren mit Wasser und etwas Dampf zur Lösung, die im trüben Zustande 35 bis 37° B. (= 32 bis 34,5° D.) zeigt und nöthigenfalls durch Zusatz von Magnesiumsulfat oder Kochsalz corrigirt wird. Die gekläarte Lösung zeigt im Durchschnitt 32° B. (= 28° D.) und enthält 8 bis 12 Proc. $MgSO_4$, 16 bis 23 NaCl, 1 bis 2 KCl, 2 bis 3 $MgCl_2$, 65 bis 66,5 H_2O , im Cubikmeter 102 bis 153,5 kg $MgSO_4$, entsprechend 274 bis 411 kg Glaubersalz.

Die Abscheidung des Glaubersalzes aus den, wie beschrieben, erhaltenen Lösungen geschieht durch Aussetzung der letzteren im Freien an die Winterkälte des Nachts, in flachen Krystallisirtennen (Schiffen), wie sie (nach Pfeiffer, S. 294 und 295) in Fig. 18 im Maßstabe 1:400 gezeigt sind; Fig. 19 zeigt eine Ecke im Maßstabe 1:50. Das auf Säulen, Balken und Unterzügen getragene Kühlschiff ist aus Tannenholz-Bohlen von 4 cm Dicke *e* zusammengesetzt, deren Fugen durch Kalfatern mit Hauf und Theerpech gedichtet sind; die Wandungen *f*, die eine benutzbare Tiefe von 21 cm lassen, sind außen durch Knaggen *d* gestützt.

Der Kasten ist entsprechend der Bohlenlänge in acht Abtheilungen getrennt, die eine Anzahl von Löchern *b* zum Herabwerfen des auf den (11) hölzernen Abtropfbühnen *c* erhaltenen Salzes frei lassen. Der Raum *g* unter der Tenne dient als Magazin. Die Lauge läuft durch die Rinne *a* zu. Ein solches Kühlschiff (mit Säulen *z.*) kostet 5400 Mk. Die Vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall besitzen fünf Tennen mit insgesammt 5422 qm Oberfläche; man bekommt pro Cubikmeter Lauge 150 bis 180 kg Glaubersalz und hat öfters auf den fünf Tennen schon 150 Tonnen in einer Nacht gewonnen. Morgens um sechs oder sieben Uhr wird die Mutterlauge, die dann 25 bis 27° B. (20 bis 22½° D.) zeigen soll, abgelassen, ehe sie Zeit gehabt hat, wieder Wärme aufzunehmen. Auch eiserne Kästen der Art hat man angewendet; Beschreibung derselben und der Manipulation damit a. a. D., S. 295.

Fig. 19.



Das Rohsalz enthält noch 3 bis 9 Proc. anhängende Mutterlauge, deren 27 Proc. betragender Salzgehalt etwa zur Hälfte aus NaCl und KCl, zu 8,5 Proc. aus MgCl₂ und 9 Proc. aus MgSO₄ besteht; daneben auch geringe Mengen unlöslicher Stoffe. (Die Reinigung des Rohsalzes zu wasserfreiem Sulfat oder krystallisirtem Glaubersalz wird im 6. Capitel beschrieben werden.)

Abänderungsvorschläge zu dem gewöhnlichen Verfahren.

Clemm's schon oben erwähnter Vorschlag vom Jahre 1863 war folgender. Man solle auf 1 Aeq. Kochsalz 2 Aeq. (= 1 Mol.) Kieserit nehmen; weil bei gleichen Aequivalenten nur die Hälfte des Kochsalzes sich zersetzt und ein Doppelsalz, Na₂SO₄ + MgSO₄, entsteht. Bei der doppelten Menge Kieserit und hinreichend langem Kochen mit Wasser läßt sich alles Kochsalz zersetzen. Wird die Lösung, welche das Doppelsalz und Chlormagnesium enthält, zur Trockne verdampft und der Rückstand im glühenden Zustande mit Wasserdämpfen behandelt, so entweicht Salzsäure, und das Doppelsalz bleibt mit Magnesia gemengt zurück; durch Auslaugen trennt man diese von einander, und beim Abdampfen der Lösung schlägt sich das Natriumsulfat als wasserfreies Salz nieder. Obige Reactionen gehen aber nicht so glatt vor sich, wie Clemm es hinstellt, und sein Verfahren hat sich daher nicht bewährt. Nach Michels (Wagner's Jahresb. f. 1865, S. 288) kommt das Sulfat dabei theurer zu stehen als nach der gewöhnlichen Methode.

Townsend (Engl. Pat. 1703 von 1879: Chem. Ind. 1880, S. 168) mischt 50 kg Magnesiumsulfat mit 48¾ kg Chlornatrium und erhitzt nach dem Trocknen in einer Retorte unter Einblasen von Wasserdampf; Salzsäure entweicht, während Natriumsulfat und Magnesia zurückbleiben. Andere Modificationen

seines Patentes betreffen Zusätze von Kieselsäure, Verwendung von Kainit und von Chlormagnesium und Manganoxyd (wobei Chlor frei wird). Apparate für diesen Zweck sind in seinem späteren deutschen Patente (Nr. 29 307, Fischer's Jahressb. 1885, S. 249) beschrieben.

Die erste der von Townsend patentirten Reactionen wurde von Sprenger nochmals patentirt (Engl. Pat. 728 von 1881; Deutsch. Pat. 27 965; Fischer's Jahressb. 1881, S. 219, wo auch Precht's Kritik dieses und des Kainitverfahrens gegeben ist; er findet nach seinen Versuchen das Verfahren ganz unbrauchbar).

5. Aus Kochsalz und Calciumsulfat (Gyps). Lord Dundonald's Vorschlag in dieser Richtung ist oben erwähnt worden. Der nächste Vorschlag dieser Art soll von Hodson ausgegangen sein (Wagner's Regesten, S. 29), doch kann ich kein entsprechendes englisches Patent vorfinden; es liegt vielleicht eine Verwechslung mit Wilson vor, welcher am 22. November 1838 ein Patent nahm, in dem vorgeschrieben wird, Kochsalz, Gyps und Magnesiumcarbonat in bestimmten Verhältnissen mit Dampf zu kochen; dabei bilde sich Calciumcarbonat, und aus der Lösung scheide sich beim Concentriren wasserfreies Natriumsulfat aus, während Chlormagnesium in der Mutterlauge bleibt, durch Kalk als Magnesia niedergeschlagen, und diese durch einen Strom Kohlensäure wieder in Magnesiumcarbonat verwandelt wird. Tilghman (engl. Patent vom 1. Februar 1847) schlägt unter vielen anderen Dingen auch vor, gleiche Theile Kochsalz und Gyps in mit Magnesit ausgekleideten Thoncyllindern zum Rothglühen zu bringen und überhitzten Wasserdampf darüber zu leiten; das entweichende Salzsäuregas wird verdichtet, der Rückstand durch Auslaugen verarbeitet. Das Verfahren ist im Großen nie ausgeführt worden, und dies konnte auch nicht gelingen, und zwar nach den Versuchen von Knapp (Liebig's Jahressb. f. 1847/48, S. 1054), welcher eine anfängliche Zersetzung wohl in einem Glasrohr, nicht aber in einem Flintenlauf erhielt, wonach bei Tilghman's Verfahren die Kieselsäure eine bedenkliche Rolle zu spielen scheint.

Daß beim Zusammenschmelzen von Kochsalz und Gyps keine Zersetzung eintritt, haben Trommsdorff (Gmelin's Handb. d. Chemie, 5. Aufl. 2, 185), Karsten (citirt in Wagner's Regesten, S. 29) und H. L. Buff (Polyt. Journ. 172, 282; Wagner's Jahressb. f. 1864, S. 170) gezeigt; durch Zusatz von Kohlen- oder Kokespulver soll nach dem Patente von Greenfields (22. December 1852) beim Glühen und Auslaugen zwar nicht reines Natriumsulfat, aber ein viel Natriumsulfid enthaltendes Product erhalten werden, welches man mit Kleinkohlen und Calciumcarbonat im gewöhnlichen Sodaofen verarbeiten solle.

Nickles (Wagner's Jahressb. f. 1862, S. 229) glüht ein Gemenge von Anhydrit, Steinsalz und Braunstein; der Sauerstoff des Braunsteins macht aus dem Steinsalz Chlor frei, welches gasförmig entweicht, während Natriumsulfat und Kalk zurückbleiben. Man kann jedoch dabei als Maximum 15 Proc. Natriumsulfat erhalten; auch die Flüchtigkeit des Chlornatriums in der Glühhize ist für diese (und alle ähnlichen) Methoden ein unangenehmer Umstand.

Anthon (Polyt. Journ. 171, 138; Wagner's Jahressb. f. 1864, S. 169) bekam folgendes Verfahren in Oesterreich patentirt. Es beruht darauf, daß Mag-

nesiumcarbonat durch Gyps vollständig zerlegt wird, mit Bildung von Magnesiumsulfat und Calciumcarbonat, und darauf, daß Kochsalz und Magnesiumsulfat Natriumsulfat und Chlormagnesium geben. Man mischt gleiche Aequivalente Kochsalz, Gyps und gebrannte Magnesia mit dem sechs- bis achtfachen Gewichte Wasser vom Gewichte des Kochsalzes und leitet unter stetem Umrühren Kohlen- säure bis zur Sättigung ein; die Lösung wird von dem gebildeten Calciumcarbonat getrennt und eingedampft, wobei Glaubersalz auskristallisirt und Chlormagnesium in der Mutterlauge bleibt. Oder man kann auch gleich von vornherein Magnesiumcarbonat nehmen und dann nur drei bis vier Stunden umrühren. Die Magnesia soll man sich verschaffen durch Brennen von Magnesit oder Dolomit, durch Niederschlagen von Chlormagnesiumlösung mit Kalk oder durch hinlängliches Erhitzen von Chlormagnesium. Eine andere indirecte Methode, aus Gyps Sulfat darzustellen, rührt von Vandiner her, der im Jahre 1832 ein bayerisches Patent darauf erhielt (Wagner's Jahressb. f. 1858, S. 102); sie ist von Fleck (diese Sammlung, Bd. II, Gr. 2, S. 131) und Reinsch (Wagner's Jahressb. 1870, S. 167) wieder aufgenommen worden; man soll fein gepulverten Gyps durch Ammoniumsulfocarbonat in Ammoniumsulfat überführen und aus letzterem durch Sublimation mit Kochsalz Glaubersalz und Salmiak darstellen.

Vogt und Figge (Deutsch. Pat. 34 028) wollen Chlorcalcium und Calciumsulfat, mit Magnesia gemischt, in einem Schachtofen mit Generatorgas von außen erhitzen, wobei überhitzter Wasserdampf ins Innere der Masse eingeleitet wird; ein Gemenge von Natriumsulfat, Kalk und Magnesia hinterbleibt, Salzsäure entweicht (für Natriumsulfat keinesfalls, für Kaliumsulfat wohl auch kaum möglich mit Vortheil durchzuführen).

Aus Alkalisulfatlauge und Gyps will die Chemische Fabrik Grünau (Deutsch. Pat. 48 269) Natriumsulfat darstellen, nachdem die Sulfatlauge vorher durch Kalk neutralisirt worden sind; es fällt dann Calciumsulfat aus, das man beliebig verwerthen kann. Dazu taugliche Lauge entstehen z. B. bei der Verschmelzung von sulfosauren Salzen mit Alkalkalien behufs Darstellung von Phenolen, als Abfalllauge von der Cellulose-Fabrikation u. s. w.

6. Aus Kochsalz und Ammoniumsulfat. Dieses Verfahren, wobei der Salmiak Hauptproduct und das Glaubersalz nur Nebenproduct ist, ist schon oben erwähnt worden. Die Methode ist schon seit 1795 zu Grenelle in Frankreich, und später von Brückner, Persoz, Poole und Anderen mehr angewendet worden und wird noch viel ausgeübt. Man löst 1 Aequivalent Ammoniumsulfat und $1\frac{1}{2}$ Aequivalent Kochsalz in warmem Wasser auf, und verdampft, wobei wasserfreies Natriumsulfat sich ausscheidet; wenn die Flüssigkeit so concentrirt ist, daß ein Tropfen beim Abkühlen erstarrt, läßt man sie ablaufen, worauf der Salmiak herauskristallisirt. Auch der unter Nr. 5 erwähnte Vorschlag von Vandiner gehört hierher.

7. Aus Kochsalz und Aluminiumsulfat oder Alaun. Als Nebenproduct ist diese Darstellung schon oben angeführt worden; Glaubersalz, als Hauptproduct, ist aus Alaun um 1750 von Constantin zu Welle bei Osna-brück (Wagner's Regesten, S. 33) und von Lord Dundonald 1795 aus Aluminiumsulfat (s. oben) dargestellt worden. Später wurde dieselbe Zersetzung

(nach Wagner's Reagenten) von Gren, S. Hahnemann, Fuchs, Piepenbrinck und Tuchten ausgeführt; auch Pelouze und Kuhlmann's Patent von 1850 und Cunningham's von 1853 gehören noch hierher. Es wird bei diesem Verfahren theils auf Darstellung von Thonerde:



theils auf solche von Aluminiumchlorid:



gearbeitet. Seitdem der meiste Mann nicht mehr aus Alaunschiefer, sondern aus Schwefelsäure und Thon oder Thonerde dargestellt wird, kann eine solche Darstellung von Sulfat nicht mehr als Hauptproduct, sondern nur als Abfallproduct bei der Darstellung von Chloraluminium für Färber, Drucker u. einen Sinn haben. Nach Versuchen von Knapp und Wagner (Wagner's Jahressb. 1866, S. 257 und 617) sollen Alaun und Chlornatrium sich gegenseitig gar nicht umsetzen; doch scheinen diese Versuche nur in der Kälte angestellt worden zu sein, und es fragt sich, ob nicht bei höheren Temperaturen eine solche Umsetzung doch stattfindet. Uebrigens ist an sich das betreffende Verfahren ohne alle praktische Bedeutung.

8. Aus Kochsalz und Eisenvitriol oder anderen Eisensalzen. Daß man mittelst Eisenvitriol und Kochsalz sowohl durch Glühen beider, als auch durch Mischen der Lösungen der beiden Salze und Krystallisiren in der Winterkälte Glaubersalz darstellen kann, ist schon längst bekannt. Das erstere Verfahren wird 1789 von S. Hahnemann, das letztere von H. van der Wallen, Lieblein, Tuchten und Wiegleb beschrieben (Wagner, Reagenten, S. 30); von Lord Dundonald wird es ebenfalls 1795 angegeben (s. oben). Von Athenas wurde 1793 schon eine darauf gegründete Sodafabrik in Paris betrieben (Wagner a. a. D.). Wilson patentirte am 22. November 1838 Zusatz von Kochsalz zu einer kochenden Lösung von Eisenvitriol, wobei wasserfreies Natriumsulfat niederschlägt und mit einer heißen gesättigten Kochsalzlauge gewaschen wird, um die Mutterlauge von Eisenchlorür zu entfernen. Es folgt dann eine nicht hierher gehörige Verarbeitung auf Natronhydrat mittelst gefällten Eisenhydroxyds.

Nach Berzelius' Lehrbuch der Chemie, 4. Aufl., 4, 153, „gewinnt man in Fahlun Glaubersalz aus dem Grubenwasser, sowie aus der Mutterlauge bei der Eisenvitriolfabrikation, indem man sie mit der richtigen Menge Kochsalz vermischt, zur Trockne abdampft und glüht. Das Grubenwasser enthält mehrere schwefelsaure Metallsalze, vorzüglich Eisensalze, aufgelöst, welche im Glühen das Kochsalz zu schwefelsaurem Natron zersetzen, während sich Chlormetalle bilden und sich theils verflüchtigen, theils Chlor abgeben und Sauerstoff aus der Luft aufnehmen. Die gebrannte Salzmasse wird in kochendem Wasser aufgelöst und krystallisirt, worauf man das Krystallwasser in der Wärme verjagt“. Abich in Schöningen führte dasselbe Verfahren ein, und verwendete das in Lösung bleibende Eisenchlorür zur Darstellung von Berlinerblau (Mitscherlich, Lehrb. d. Chemie 1847, 2, 58). Schon 1819 wird das Verfahren in einem Patente von Fuller genau beschrieben. Trotzdem wurde ganz dasselbe im Jahre 1852 von E. Thomas, Delesse und Boucard als neu beschrieben (Wagner a. a. D.).

Macfarlane (Wagner's Jahressb. 1864, S. 171) glüht getrockneten Eisenvitriol und Kochsalz in einem Luftströme; dabei bildet sich zuerst Eisenchlorid, welches dann in Eisenoxyd und Chlor übergeht, so daß im Rückstande Natriumsulfat und Eisenoxyd bleiben. Ein Zusatz von Eisenoxyd befördert die Reaction, indem er die Masse poröser und weniger schmelzbar macht. 828 Thln. Eisenvitriol werden bei gelinder Hitze getrocknet und theilweise oxydirt, mit 352 Thln. Seesalz und 78 Thln. Eisenoxyd innig gemischt, in einem Muffelofen zu dunkler Rothgluth erhitzt und ein durch Kalk getrockneter Luftstrom darüber geleitet. Die Temperatur darf nicht so hoch sein, daß Eisenchlorid sublimirt, und es muß öfters umgerührt werden. Dann entweicht nur Chlor, mit Stickstoff gemengt, nach der Gleichung:



In der Muffel bleibt eine Mischung von Eisenoxyd und Glaubersalz, welche ohne Auslaugen sofort nach einem später zu erörternden Verfahren in Natriatron und Schwefeleisen übergeführt wird. Selbst dieses Verfahren, wobei Auslaugen vermieden wird, ist noch zu theuer.

Perroz und Kuhlmann (Polyt. Journ. 134, 394) erhielten 1850 ein Patent zur Zersetzung von Kochsalz mit Alaunschlamm, basischem Ferrisulfat, oder geröstetem Alaunschiefer; also im Wesentlichen dieselben Materialien wie die vorigen, nur schon theilweise oxydirt. Auch leiten sie beim Glühen Wasserdampf darüber, so daß die Gleichung lauten wird:



Den Rückstand wollten sie durch Auslaugen trennen.

Wie man sieht, leitet das Verfahren mit Ferro- oder Ferrisulfat auf trockenem Wege ganz zu dem Glühen von Pyrit mit Kochsalz über (gewöhnlich als Longmaid's Verfahren bezeichnet) und muß diesem nachstehen, weil dabei der Eisenvitriol nicht erst für sich dargestellt, sondern im status nascendi sofort benutzt wird.

9. Aus Kochsalz und Kupfervitriol. (Wilson 1838; Hunt 21. Januar 1840.)

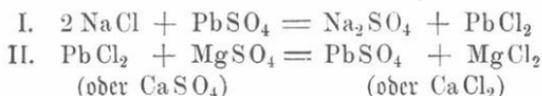
10. Kochsalz und Zinkvitriol. (Hunt 1840; Boulton 23. Februar 1852; Kessler in Wagner's Jahressb. f. 1859, S. 244.) In beiden Fällen ist das Verfahren im Wesentlichen genau dasselbe, wie das von Wilson für Eisenvitriol beschriebene (s. oben); nur werden dann die Mutterlaugen von Chlorkupfer resp. Chlorzink durch Kalkmilch gefällt und die Dryde in verschiedener Weise weiter verarbeitet. Man kann hier von einer Darstellung von Glaubersalz als Hauptproduct gar nicht mehr reden. Hierher gehört dann auch die, aber fast gar nicht in der Praxis vorkommende, Darstellung von Glaubersalz aus den Mutterlaugen von der nassen Kupferextraction und aus sonstigen Kieseabbränden (Bd. I, S. 761).

11. Aus Kochsalz und Manganvitriol. Barrow (Patent vom 26. Februar 1856) beschreibt dieses den vorigen ganz analoge Verfahren als Theil eines sehr complicirten und unpraktischen neuen Sodafabrikations-Verfahrens.

12. Aus Kochsalz und Bleisulfat. Margueritte ließ sich 1855 folgendes Verfahren patentiren. (Wagner's Jahressb. f. 1855, S. 57.) Man mischt

gleiche Aequivalente von Bleisulfat (durch Rösten von Bleiglanz erhalten) und Kochsalz und erhitzt das Gemenge anhaltend in Retorten oder Flammöfen bei starker Rothglühhitze. Es bilden sich Natriumsulfat und Chlorblei; letzteres verflüchtigt sich und wird in einem geeigneten Apparate condensirt. Der Rückstand enthält unzersezt gebliebenes Bleisulfat und Glaubersalz, welches davon durch Auflösung getrennt wird; das Chlorblei wird durch Zusammenbringen mit Bittersalz oder Gyps wieder in Bleisulfat übergeführt; es sind also die letzteren, und nicht das nur als Träger dienende Bleisulfat, welche die Schwefelsäure liefern.

Die Reactionen sind:



Das Verfahren ist noch einmal etwas ausführlicher im Polyt. Journ. 158, 298 und Wagner's Jahresh. f. 1860, S. 179 beschrieben; es ist nie zu industrieller Anwendung gekommen; die vollständige Condensation des Chlorbleies und die Vermeidung anderweitiger Bleiverluste sind durchaus nicht zu erreichen.

13. Aus Manganhyposulfat (Dithionat). Dieses Salz wird erhalten durch Digestion von Mangandioxyd mit wässriger schwefliger Säure und soll, nach Condy's englischem Patente Nr. 5388 von 1885, mit Nitraten, Chloriden, Acetaten der Alkalien in wässriger Lösung behandelt werden; dadurch soll fast sämmtliches Alkali in Hyposulfat übergehen, das in der Mangansalzlösung wenig löslich ist, und durch Glühen in sehr reines Sulfat übergeführt werden kann. (Es ist mir völlig unverständlich, was der Sinn dieser Erfindung ist.)

Viertes Capitel.

Sulfat und Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure.

Dieselbe Methode, welche noch heutzutage den größten Theil alles Sulfats liefert, ist zugleich auch die älteste, nämlich diejenige, der sich schon Glauber selbst bediente. Er selbst und die nach ihm kommenden Chemiker erhielten dieses Salz zunächst als Nebenproduct bei der Darstellung der Salzsäure in gläsernen Retorten. Erst als die Fabrikation der künstlichen Soda zu Ende des vorigen Jahrhunderts durch später zu erwähnende Verhältnisse einen plötzlichen Aufschwung nahm, mußte auch diejenige des Sulfats in gleichem Maße vergrößert werden, und es trat bald der Zeitpunkt ein, wo im Gegentheil die Salzsäure Nebenproduct wurde, und in vielen Fällen ganz verloren gegeben wurde — ein Verhältniß, welches jetzt freilich schwerlich noch irgendwo vorhanden ist. Schon Leblanc selbst bereitete das ihm als Ausgangsmaterial für Soda dienende Sulfat durch Zerlegung von Kochsalz mit Schwefelsäure.