

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige

Sulfat, Salzsäure, Leblancverfahren

Lunge, Georg

Braunschweig, 1894

Anhang

A n h a n g.

Unterschwefligsaures Natron (Natriumthiosulfat, Antichlor).

Für die Darstellung dieses Salzes, dessen Beschreibung und Analyse S. 73 und 103 gegeben ist, ist eine große Anzahl von Methoden angegeben worden, welche jedoch hier nur ganz kurz erwähnt werden sollen, da es heut zu Tage doch so gut wie ganz aus Sodarückständen dargestellt wird, und hiermit die anderen Methoden auch dann nicht concurriren könnten, wenn sich der Verbrauch des Salzes vervielfachte. Sie haben also nur wissenschaftliches oder historisches Interesse bis zu dem Zeitpunkte, wo einmal das Leblanc-Verfahren völlig aufgegeben sein wird, und bis auch die riesigen Rückstandshalden aufgearbeitet sein werden, was wohl noch ziemlich lange dauern wird. Selbst dann käme auch noch der Gaskalk in Betracht (s. S. 788), auf den meist dieselben Methoden wie für Sodarückstand anwendbar sind.

A. Aus Schwefelnatrium und schwefliger Säure.



1. Nach Liebig (und Capaun) wird Natriumthiosulfat mit Schwefel durch Kochen gesättigt und in die Lösung von Na_2S_3 so lange schweflige Säure eingeleitet, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist und nur SO_2 , aber kein Na_2S mehr nachzuweisen ist (letzteres ist unbedingt nöthig für photographische Zwecke). Man filtrirt vom Schwefel ab, dampft ein und krystallisirt.

2. Anthon glüht 4 Thle. Natriumsulfat mit 1 bis $1\frac{1}{2}$ Thln. Kohle, aber nicht bis zum Schmelzen, und setzt die angefeuchtete Masse einem Strome von schwefliger Säure aus, so lange noch etwas H_2S entweicht, laugt mit Wasser aus und läßt krystallisiren (Pharm. Centrabl. 1846, S. 418).

3. Stromeyer laugt das wie in 2. erhaltene Na_2S mit Wasser aus und leitet SO_2 in die Lösung (Polyt. Journ. 154, 428).

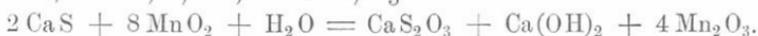
4. Hierher gehört auch die von Kopp bei Sodarückständen vorgeschlagene Methode: dieselben mit 10 bis 15 Proc. Schwefel und 10 bis 15 Thln. Wasser zu kochen, in die Flüssigkeit unter fortwährendem (am besten durch Schaufelräder mechanisch erzeugtem) Umrühren schweflige Säure zu leiten und das entstehende Calciumthiosulfat durch Glaubersalzlösung zu zersetzen (Wagner's Jahresh. 1858, S. 93).

5. Bei Schaffner's Doppeltesselapparat zur Zerlegung der Schwefellaugen aus Sodarückständen werden durch die eingeleitete schweflige Säure die Polysulfide und Sulfhydrate des Calciums und Natriums in Thioulfate verwandelt und entweder auf Schwefel oder nach Zusatz von Glaubersalz auf Natriumthioulfat verarbeitet.

6. Moody patentirt am 2. Februar 1877 in England genau dasselbe Verfahren wie 1 bis 3; nur läßt er die Lösung des Schwefelnatriums durch einen Kofsthurm herablaufen, in welchem Schwefligsäuregas von unten nach oben steigt.

Raynaud patentirte in England noch 1886 (Nr. 12255) wiederum dieses Verfahren, das er durch Zusatz von etwas Kalk und Schwefel verbessern will.

B. Aus Schwefelcalcium (suspendirt in Wasser) durch Kochen mit Braumstein stellten Donath und Müllner (Chem. Ind. 1888, S. 325) Thioulfat dar, vermuthlich nach der Gleichung:



[Zweifellos werden andere Oxydationsmittel, vor allem die atmosphärische Luft, dies auch thun; bei Schwefelnatrium ist nachgewiesen, daß man es durch Luft allein in Thioulfat umwandeln kann, S. 530.]

C. Durch Behandlung von Sulfiten mit Schwefel.

1. Liebig leitete in Sodaauflösung SO_2 bis zur Sättigung, neutralisirte mit Soda, setzte mit Schwefel gesättigte Natriumcarbonatlösung zu, filtrirte und dampfte zum Krystallisiren ab.

2. A. Lenz (Ann. Pharm. 40, 94) beschreibt dasselbe Verfahren ohne wesentliche Abänderung.

3. Walchner (Ann. Pharm. 46, 235) erhitzt ein Gemenge von 32 Thln. trockener Soda mit 10 Thln. Schwefel unter Umrühren bis zum Verglimmen, wodurch Natriumsulfid entsteht, löst in Wasser und kocht mit Schwefel.

4. Das von Fleck beschriebene Verfahren (Wagner's Jahressb. 1862, S. 205) ist wesentlich dasselbe; nur wird das Röstproduct mit kochender Lösung von Schwefel in Natronlauge versetzt.

5. Nach Schaffner (Privatmittheilung) können die nach seiner Methode entschwefelten Sodarückstände, welche sehr viel Calciumsulfid enthalten, durch Kochen mit Schwefel, Auslaugen des gebildeten Calciumthioulfats und Zerlegen desselben mit Glaubersalz auf Natriumthioulfat verarbeitet werden.

D. Aus Leblanc-Sodarückständen.

Aus Sodarückständen direct (d. h. ohne Kochen mit Schwefel oder Behandlung mit SO_2 u. dergl.) hat vermuthlich zuerst W. S. Losh das Natriumthioulfat dargestellt. Sein Patent vom 6. Juli 1852 schreibt vor, den Sodarückstand eine Woche an der Luft liegen zu lassen, wobei sich salzige Auswitterungen zeigen, dann in eisernen Gefäßen auszulaugen, absetzen zu lassen, die klare Flüssigkeit in ein anderes Gefäß abzuziehen, und dort eine Lösung von kauftischem (?) oder kohlensaurem Natron zuzusetzen, bis sich das Natriumsalz gebildet hat. Dieses letztere wird dann durch Eindampfen der Lösung und Krystallisiren erhalten. Das Verfahren von Losh wurde in seiner Sodafabrik, den Walker Alkali Works bei Newcastle am Tyne, praktisch ausgeführt und lieferte

den größten Theil alles Thiosulfats, welches in England consumirt wurde, und zwar in chemisch reinem Zustande, bis die Fabrik 1875 einging.

Das Patent von Towns end und Walker (11. Dec. 1860; im Auszuge Wagner's Jahresb. 1862, S. 172) ging einen Schritt weiter als Losh, indem sie die Lösung der oxydirten Sodarückstände durch einen Kofsthurm laufen ließen, in welchem ein aufsteigender Strom von Luft, zugleich mit Erwärmung durch etwas Dampf, die Oxydation der Polysulfide zu Thiosulfat befördern sollte. (Dieses im Princip völlig richtige Verfahren könnte einfacher und mit weniger Verluft, statt durch einen Kofsthurm, durch Einblasen eines Luftstromes mit dem Körtling'schen Gebläse u. dergl. ausgeführt werden. Nur müßte man ausmitteln, ob nicht dabei eine erhebliche Quantität CaSO_3 und CaSO_4 entsteht; gewöhnlich nimmt man dieses nicht an.) Die völlig oxydirte Lösung reagirt sauer; sie wird durch etwas Kalkmilch neutralisirt, auf 1,25 Vol.-Gew. eingedampft und durch Abklären gereinigt; sie enthält dann wesentlich Calcium- (und Natrium-)Sulfit und Thiosulfat. Ferner schreiben Towns end und Walker statt der Soda zum Zersetzen der Calciumthiosulfatlösung das billigere Glaubersalz vor, von welchem eine Lösung von 1,18 Vol.-Gew. so lange zugefetzt werden soll, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der etwas ausgewaschene Niederschlag, welcher hauptsächlich aus Gyps, aber gemischt mit etwas alkalischen und erdigen Sulfiten und Thiosulfaten besteht (etwa 2 bis 5 Proc.), wird bei 100° getrocknet und liefert ein werthvolles Material für die Papierfabrikation, indem der Gyps darin als Füllstoff und die Sulfit- und Thiosulfate als Antichlor dienen. Die von dem Niederschlage abgezogene Lösung wird auf 1,40 Vol.-Gew. concentrirt, wobei man Natriumthiosulfat mit etwas Sulfit nach dem Erkalten auskrySTALLISIRT bekommt. Wenn man bis auf 1,65 Vol.-Gew. concentrirt, so erstarrt beim Erkalten die ganze Flüssigkeit zu einer festen Masse. Wenn man statt Glaubersalz die Sulfate von Magnesium, Kalium oder Ammonium zur Zersetzung des Calciumthiosulfats anwendet, so erhält man die Thiosulfate jener Metalle. Auch das Calciumthiosulfat und Sulfit kann man für sich oder nach dem Eindampfen zur Trockne (dabei zerfetzt sich aber, wie wir unten sehen werden, das $\text{CaS}_2\text{O}_3!$) als Antichlor benutzen. Aus dem Rückstande vom Auslaugen des oxydirten Sodarückstandes, in welchem viel Calciumsulfit enthalten ist, kann man durch Kochen mit kaustischem Kali oder Natron die Sulfit- dieser Basen erhalten.

Daß man die Ausbeute an Thiosulfaten durch passende Behandlung der Schwefellaugen ungemein vergrößern könne, ist schon in dem Patente von Sullivan (9. Febr. 1861) und noch ausführlicher in demjenigen von Noble (6. Juli 1861) ausgesprochen. Theilweise hierher gehört auch das oben erwähnte Verfahren von Kopp, namentlich aber die Zersetzung in Schaffner's Doppelkessel. Letztere eignet sich aber natürlich nicht zur continuirlichen Fabrikation von Thiosulfaten, für welche man ja ethe unabhängige Quelle von SO_2 haben muß; Schaffner behandelt auch in der That als besonderes Verfahren die gelben Schwefellaugen mit Pyritröstgasen (ähnlich wie Kopp die feinigten) bis sämtliches Polysulfid und Sulphydrat in Thiosulfat zerfetzt ist, versetzt mit Glaubersalz und verföhrt im Uebrigen wie Towns end und Walker. Sein anderes Verfahren (Kochen von entschwefelten Sodarückständen mit Schwefel) ist schon

a. v. S. angegeben. Er beschreibt das erste Verfahren und die Versuche, welche ihn dahin führten, in *Polyt. Journ.* 193, 42 und *Wagner's Jahressb.* 1869, S. 190. Die in dem Doppelfesselapparat, oder bei größerem Bedarf durch besonderes Einleiten von SO_2 in Schwefellaugen gewonnene Lösung wird, wenn sie überschüssige SO_2 enthält, erst durch vorsichtigen Zusatz von frischer Schwefellauge genau neutralisirt und mit der erforderlichen Menge von Glaubersalz versetzt, welche man ermittelt, indem man ein gewisses Volum der unterschwefligsauren Calcium- (und Natrium-) Lauge mit einer überschüssigen Menge von titrirter Sodaulösung versetzt, den Niederschlag von Calciumcarbonat abfiltrirt und die überschüssige Soda zurücktitrirt; die verbrauchte Menge Soda wird auf Glaubersalz umgerechnet. Der Zusatz des letzteren erfolgt bei 75 bis 90°; zuletzt wird etwas Sodalauge zugegeben, weil sonst der Gyps nicht ganz ausfällt. Wenn die Lauge bei weiterer Verarbeitung noch Spuren von Schwefelverbindungen (durch Schwärzung von Bleipapier) zeigt, so setzt man eine sehr geringe Menge von saurem Natriumsulfid zu. Nach Abziehen von dem Gyps wird die Lösung bis 43° B. abgedampft und zur Krystallisation gestellt. Das Product dieser ersten Krystallisation wird als Antichlor für Papierfabriken und Bleichereien verkauft; für photographische Zwecke reinigt man es durch Auflösen und Umkrystallisiren in Thonschalen.

Der Verein Chemischer Fabriken zu Mannheim (Engl. Pat. Nr. 3072, 1882) mischt den Sodarückstand sogleich mit Natriumsulfat, läßt dann an der Luft verwittern, laugt aus, und verwandelt das Sulfid durch Einblasen von Luft und SO_2 in Thiosulfat.

Es ist öfters, namentlich auch von E. Kopp, vorgeschlagen worden, statt des Natriumsalzes das billigere Calciumsalz zu verwenden. Leider ist aber dieser Vorschlag nur in den ungemein seltenen Fällen durchführbar, wo die Verwendung des Productes gleich in der Sodafabrik selbst stattfinden soll, denn das Calciumsalz läßt sich nicht, wie das Natriumsalz, mit Leichtigkeit in eine transportfähige Form bringen; es zerfällt nämlich beim Eindampfen seiner Lösung in Calciumsulfid und Schwefel, und zwar um so mehr, je concentrirter die Lösung wird (Kopp, *Wagner's Jahressb.* 1858, S. 93). Nur durch Abdampfen bei ganz gelinder Wärme kann man dieses vermeiden, und Krystalle von der Formel



darstellen. Ein solches Abdampfen ist freilich viel kostspieliger als die Umsetzung in Natriumsalz. Ein Patent von J. E. Stevenson (18. März 1865; *Wagner's Jahressb.* 1865, S. 246) will diese Zersetzung durch Eindampfen in einer eisernen Vacuumpanne vermeiden, analog der Zuckerfabrikation. Man soll bei einem Drucke von nur 12 bis 25 mm arbeiten, und bei einer Temperatur von 43° eindampfen, bis das Volumgewicht der Lösung 1,480 erreicht: die beim Abkühlen erhaltenen Krystalle sollen im Wasserbade bei 43° bis zu einer Lauge von 1,450 aufgelöst und daraus nochmals krystallisirt werden.

Das Calciumthiosulfat würde vermuthlich auch nach diesem letzteren Verfahren eingedampft noch immer theurer als das Natriumsalz zu stehen kommen, wenn man die Zinsen und Reparaturen für den Apparat, die Kosten der Herstellung des Vacuums zc. in Anschlag bringt. Aber selbst wenn es billiger wäre,

so würde es kaum viel in den Handel gebracht werden können, da es sich unter nicht bekannten Umständen öfters selbst in verschlossenen Gefäßen zu einer gelblich breiartigen Masse aus Schwefel und Calciumsulfit verwandelt; es müßte also immer möglichst frisch verwendet werden.

Ganz ähnlich wie aus Sodarückständen kann man das Salz auch aus Gasalkal darstellen.

Anwendungen des Natriumthiosulfats oder unterschwefligsauren Natriums (theilweise auch des Calciumsalzes). Hauptsächlich in der Photographie zum „Fixiren“ der Positive; als „Antichlor“ in der Papierfabrikation und Zeugbleicherei; zum Bleichen von Wolle, Stroh, Delen, Elfenbein, Knochen, Haar 2c. (als Quelle von schwefliger Säure); als Antifermentationsmittel in der Zuckerfabrikation; als bequemes Entwicklungsmittel für schweflige Säure im Allgemeinen; zur Darstellung von Antimonzinnober und von gewöhnlichem Zinnober auf nassem Wege, als Mordant in manchen Fällen, z. B. nach Kopp als Aluminiumsalz, in der Wollen-, Seiden- und Baumwollfärberei und dem Zeugdruck; bei der Fabrikation verschiedener künstlicher Farbstoffe; zur Reduction von Indigoblau; in der Metallurgie (Extraction von Silber); zu Vergoldungs- und Versilberungsflüssigkeiten; als chemisches Reagens 2c.

Die Wirksamkeit des unterschwefligsauren Natrons als Antichlor habe ich genauer untersucht und es in Vergleich mit anderen als Antichlor verwendeten Mitteln (Natriumbisulfit und Ammoniak) gestellt (Ber. d. chem. Ges. 1879, S. 404).

Die Anwendung dieses Salzes zur Extraction von Gold- und Silbererzen hat neuerdings einige Bedeutung erlangt, und dürfte bei billigerem Preise desselben vielleicht allgemeiner werden.

Die Menge des im Jahre 1864 in England fabricirten unterschwefligsauren Natrons wurde auf 250 Tonnen geschätzt; in Aufzig allein wird fast ebenso viel dargestellt.