wendungen unerläßlich sind. So ist es ein großer Unterschied, ob Chlornatrium auf Soda verarbeitet oder als Speisesalz in den Verkehr gebracht werden soll. Solche Unterschiede bedingen sogar besondere Einrichtungen, die als Denaturierungsverfahren zu erläutern sind.

Aber auch in weniger auffallendem Zusammenhange hat die Art der Verwendung fast immer ihre Bedeutung. Sie bedingt nicht bloß den Umfang des Betriebes; sondern auch die Beschaffenheit der Produkte.

Also sieht man, daß von den bezeichneten vier Punkten ein jeder geeignet ist, die volle Aufmerksamkeit in Anspruch zu nehmen; auch geht aus dem Gesagten hervor, daß es sich empfiehlt, sie in der erwähnten Reihe aneinanderzureihen.

In der chemischen Groß-Industrie, die wir nach dieser Einleitung an die Spitze stellen, braucht man vor allem und in großer Menge:

Chlornatrium

als Mutterstoff für die größten Mengen der Natriumverbindungen, des Chlors und der Chlorverbindungen.

Diese κατ' ἐξοχὴν „Salz" genannte Verbindung ist nach ihrem Ursprung näher zu bezeichnen als: Seesalz, Steinsalz und Quellsalz.

Sie hat für den Technologen große Bedeutung und zwar nach allen vier Richtungen, die angegeben wurden. Voranzustellen sind also die

I. Eigenschaften, und zwar die für die Sache wesentlichen.

Seesalz oder Siedesalz sieht anders aus wie Steinsalz, und dies ist für die Benutzung nicht gleichgültig. Wir werden also gleich darauf geführt, physikalische Eigenschaften mit zu berücksichtigen.

Die beiden verschieden aussehenden Arten von Chlornatrium sind nicht durch ihre Zusammensetzung verschieden. Wenn sie beide genau der Formel NaCl entsprechen, d. h. auf ein Atom Natrium ein Atom Chlor enthalten, ist der Unterschied doch auffallend. Dieser Unterschied beruht auch nicht in der Kristallform. Man kann aus beiden die gleiche Grundform — den Würfel — aussondern und zwar durch Anwendung von mehr oder weniger Gewalt.

Die einzelnen Würfelchen sind aber verschieden zusammengefügt, so daß festgeschlossene, durchsichtige Würfel einerseits, weiße, undurchsichtige Körper mit einspringenden Ecken und Kanten anderseits entstanden sind.

Die ersteren sind nicht nur fester, sondern lösen sich auch langsamer. Da nun die Schnelligkeit der Lösung für eine Hauptverwendung

des Chlornatriums wesentlich ist, so hat die eine Form, nämlich die schneller sich lösende, etwa den sechsfachen Wert der anderen und für Speisesalz unbedingten Vorzug. Da ferner der Verlauf des Lösevorgangs in vielen Fällen seine Bedeutung hat, so stellt man absichtlich verschiedene Kristallisationen her, z. B. feinkörniges und grobkörniges Salz.

Kurz, die physikalischen Unterschiede, die bei gleicher Zusammensetzung und gleicher Kristallform bestehen, werden in der Technik nicht allein berücksichtigt, sofern sie aus natürlichen Ursachen entstehen, sondern sogar absichtlich hervorgerufen, wie bei der Darstellung zu zeigen sein wird. Sie bedingen auch große Unterschiede des Wertes.

Chlornatrium ist bei Rotglut schmelzbar und bei höheren Hitzegraden flüchtig, so daß Verluste eintreten. Es wird durch die Atmosphärilien nicht verändert. Weder Sauerstoff noch Kohlensäure noch Ammoniak wirken, so wie sie in der Luft vorkommen, darauf ein. Auch Wasser wird von Chlornatrium nicht angezogen; die Erscheinungen des Zerfließens durch Wasseraufnahme, des Verwitterns durch Wasserabgabe treten bei reinem Chlornatrium nicht ein. Sie werden aber häufig beobachtet, und zwar weil Chlornatrium von der Darstellung her Nebenstoffe enthält. Diese letzteren bedingen auch einen bitteren oder sonstigen Beigeschmack; sie beeinflussen wiederum den Wert des Produktes, so daß bei der Darstellung hauptsächlich zu erörtern ist, wie man die Nebenstoffe entfernt bezw. verwertet.

Über den Vorgang der Auflösung im Wasser ist noch folgendes zu bemerken:

Die Löslichkeit hängt ab von der Temperatur, wie dies der allgemeinen Regel entspricht, und zwar nimmt sie mit steigender Temperatur regelmäßig zu. Diese Zunahme ist sehr gering, wenn man sie mit den Zunahmen der Löslichkeit, bzw. den Veränderungen der Löslichkeit anderer Salze vergleicht, so daß sie die Trennung des Chlornatriums von anderen Salzen außerordentlich erleichtert. Man pflegt sogar zu sagen: Chlornatrium ist bei allen Temperaturen nahezu gleich löslich. In runden Zahlen hat man Folgendes: 100 Teile Wasser lösen bei — 15° 33 Teile Chlornatrium; bei 0° 35,5, bei + 50° 37 und bis 109° 40 Teile Chlornatrium. Also Unterschiede sind vorhanden, aber die Regelmäßigkeit der Zunahme ist es, welche gegenüber den Schwankungen der Löslichkeit anderer Salze wie Gleichheit erscheint. Sie macht die Trennung von anderen Salzen, die in Lösung sind, so leicht, wie an Beispielen zu zeigen sein wird.

Außerdem sind physiologische Eigenschaften für den Verbrauch mit bestimmend, wie aus folgendem hervorgeht.

Das Chlornatrium schützt tierische und pflanzliche Stoffe vor

Fäulnis. Darauf beruht das Einsalzen von Häuten, die Herstellung von Konserven, der gesalzenen Fische, des gesalzenen Fleisches usw. Die Wirkung besteht wohl einfach darin, daß sich Chlornatrium in der Feuchtigkeit, welche diese Stoffe enthalten, auflöst. Sie entspricht also dem Konservieren von Obst usw. durch Trocknen und Dörren. In beiden Fällen wird den Mikroorganismen die zu ihrem Leben nötige Feuchtigkeit entzogen.

Auch das Verhalten fertiger Salzlösungen ist nicht ohne Bedeutung. Bekanntlich tritt das Sieden von Lösungen nicht bei 100°, sondern später ein. Gesättigte Chlornatriumlösung siedet bei 109,25°. Ebenso gefriert die Salzlösung nicht bei 0°, sondern bei niederer Temperatur, und zwar gefriert die gesättigte Chlornatriumlösung erst bei — 18°. Deshalb konnte eben noch eine Lösung bei — 15° bezüglich des Gehaltes in Vergleich gestellt werden und man kann durch Salzlösung Kälte übertragen. Bei dem Gefrieren treten schließlich noch einige Erscheinungen ein, von denen bei der Darstellung Gebrauch gemacht wird, wie noch anzugeben ist.

Das spezifische Gewicht der Lösung von Chlornatrium nimmt mit dem Gehalt ganz regelmäßig zu, wie die folgenden Zahlen beweisen.

Bei 1 %iger Lösung ist das spezifische Gewicht 1,0075, bei 10 %iger 1,075, bei 20 %iger 1,15 usw.

Solche auf ein bestimmtes spezifisches Gewicht eingestellte Lösung von Chlornatrium wird im gewöhnlichen Haushalt zur Ermittlung des Alters von Hühnereiern benutzt[1]). Dazu stellt man sich zunächst eine „Normallösung" aus 240 Gramm Kochsalz und 2 Litern Wasser her und verwendet diese entsprechend der folgenden Tabelle:

Normallösung (spezifisches Gewicht 1,073)	Ganz frische Eier sinken unter, ältere schwimmen.
3/4 l Normallösung mit 1/4 l Wasser verdünnt	2 bis 3 Wochen alte Eier sinken langsam unter, ältere schwimmen.
1/2 l Normallösung mit 1/2 l Wasser verdünnt	4 bis 5 Wochen alte Eier sinken langsam unter.
1/4 l Normallösung mit 3/4 l Wasser verdünnt	Bis 2 Monate alte Eier sinken langsam unter; noch ältere (faule) Eier bleiben schwimmen.

Man hat genaue Tabellen, welche das spezifische Gewicht angeben, und kann aus diesen den Gehalt einer Lösung von Chlornatrium ab-

[1]) Vgl. R. Strauch: „Das Hühnerei als Nahrungsmittel und die Konservierung der Eier". (Bremen 1896), 15 ff.

leiten, natürlich nur mit Sicherheit, wenn kein anderer Stoff in der Lösung ist, aber annähernd richtig, wenn es hauptsächlich Chlornatriumlösung ist. Zu allen diesen Eigenschaften kann bemerkt werden, daß sie einfach sind, wenn man sie mit denjenigen anderer Salze vergleicht.

Die folgenden Angaben über Gewinnung und Reinigung des Chlornatriums sind demgemäß gewissermaßen das Musterbild, auf welches in vielen anderen Fällen Bezug zu nehmen ist.

II. Vorkommen und III. Gewinnung von Chlornatrium.

Das Vorkommen von Chlornatrium ist so verschiedenartig, daß die Art der Gewinnung von Rohsalz und die Reinigung des letzteren davon abhängig ist. Im ganzen ist das Vorkommen so reichlich und die Reinigung des Rohsalzes so einfach, daß die Darstellung von Chlornatrium eben nur an den Orten des Vorkommens stattfindet. In Berlin z. B. werden Tausende von Tonnen Chlornatrium benutzt und verarbeitet, aber von einer Darstellung des Chlornatriums von irgendwelchem Reinheitsgrade ist dort nicht die Rede. Diese hängt mit dem Vorkommen zusammen, und zwar unterscheidet man je nach dem Vorkommen drei charakteristisch verschiedene Verfahren der Gewinnung bzw. der Reinigung, nämlich die von Seesalz, Steinsalz und Quellsalz. Damit ist nicht jede andere Art der Gewinnung ausgeschlossen; insbesondere ist nicht unerwähnt zu lassen, daß bei manchen chemischen Umsetzungen, die in großem Maßstabe vollzogen werden, Chlornatrium als Nebenprodukt in großen Masse entsteht, z. B. bei der Herstellung von Kalisalpeter aus natürlich vorkommendem Natriumsalpeter. Eigentümlich als Gewinnungsmethoden sind aber nur die drei vorangestellten.

A. Wir haben also zunächst das Seesalz zu betrachten, sein Vorkommen, seine Gewinnung und seine Reinigung. Das Meerwasser enthält in geringen Mengen wahrscheinlich alle Elemente; denn die mannigfaltigsten Lösungen und Zuflüsse ergänzen und vermehren seine Bestandteile.

In der Tat sind Verbindungen von etwa 30 Elementen im Meerwasser nachgewiesen, aber ganz vorwiegend sind Natrium und Chlor in der einfachen Verbindung des Kochsalzes vorhanden. Die meisten anderen Verbindungen erfahren Umsetzungen und werden wieder unlöslich abgeschieden, oder sie verbleiben nur in äußerst geringen Mengen darin, wie bei Jod zu erörtern sein wird und wie von Silber und Gold nachgewiesen ist. Das Chlornatrium aber ist in Lösungen nur für wenig Angriffe zugänglich. Quantitativ betrachtet, ergeben sich, wenn man den offenen Ozean ins Auge faßt, d. h. diejenige Wassermasse,

welche den Hauptteil der Erdoberfläche bedeckt, überall ziemlich gleiche Zahlen, und zwar ungefähr die in der Tabelle angegebenen.

	In 100 Teilen Wasser des	
	offenen Ozeans	Roten Meeres
Chlornatrium	2,670	3,030
Chlormagnesium	0,322	0,404
Chlorkalium	0,129	0,488
Bromnatrium	0,042	0,064
Magnesiumsulfat	0,197	0,274
Calciumsulfat	0,163	0,179
Sonstiges [1])	0,004	0,010
	3,527	4,449

Daraus ergibt sich, daß das Chlornatrium 76 % der festen Bestandteile des Meerwassers ausmacht. Die Analyse des Wassers der Meerengen ergibt gewöhnlich Verschiebungen dieses Verhältnisses. So z. B. zeigt das zwischen Asien und Afrika eingeengte „Rote Meer" die in der Tabelle angegebenen Mengenverhältnisse.

Noch auffallender weicht die Ostsee ab. Das Ostseewasser enthält nur 1,8 % feste Bestandteile, während die großen Meere ungefähr das Doppelte haben. Dementsprechend hat die Ostsee nur 1,5 % Chlornatrium und noch geringere Mengen von Chlorkalium und den übrigen Nebenbestandteilen als die großen Meere. Abgesehen von solchen Besonderheiten ergibt sich als Durchschnittsgehalt der großen Masse des Seewassers auf der Erde 28—31 kg Chlornatrium in jedem Kubikmeter, und das entspricht einem ungeheuren Vorrat, also einem wichtigen Vorkommen, wenn man irgendeine annähernde Berechnung anstellt. Dies kann geschehen nach Oberflächen- und Tiefenmessungen. Aus den bisherigen Messungen berechnet man den Wasservorrat der Weltmeere auf 1285 Millionen Kubikkilometer oder 3 Millionen Kubikmeilen; dem entspricht dann ein Gehalt von ungefähr 32,125 Billionen Tonnen Chlornatrium. Im Verhältnis zu diesem Vorrat ist die Benutzung nur sehr gering, weil an vielen Orten Chlornatrium in massenhafter Ablagerung sich bequemer darbietet. Die Gewinnung aus dem Meerwasser findet nur da statt, wo besonders günstige Verhältnisse der Seeküste und der Jahrestemperatur zusammentreffen. Im ganzen schätzt man die Jahresproduktion von Seesalz auf 1,3 Millionen Tonnen in Europa. Meistens wird dabei die Sonnenwärme benutzt; in einzelnen Fällen aber auch das Verhalten der Salzlösungen beim Gefrieren durch

[1]) $CaCO_3$, Na_2CO_3, Fe_2O_3, NaJ oder MgJ_2 usw.

große Kälte. Was den ersteren Betrieb anlangt, so ist in Europa Portugal als Beispiel anzuführen; dort besteht fast die ganze Landesproduktion aus Seesalz. Auch Spanien, Frankreich, Italien und Österreich, sowie Rußland gewinnen Seesalz, während wir nicht in der Lage sind, dies zu tun. Die Küstenstriche der genannten Länder, welche diesen Betrieb haben, sind diejenigen des Mittelländischen, des Adriatischen und des Schwarzen Meeres, zusammen einen warmen Küstenstrich bildend. Was außereuropäische Länder betrifft, so weiß man von Japan, daß dort weder Steinsalz noch Quellsalz, sondern alles Salz durch Verdunstung von Meerwasser gewonnen wird, und zwar vornehmlich an den Küsten des Japanischen Mittelmeeres [1]). Auch diese Küsten gehören dem warmen südlichen Strich an. Wenn man alle diese Orte vergleicht, so erkennt man, daß eine gewisse, geographische Lage Bedingung für diesen Betrieb ist. Man gewinnt Salz ohne Anwendung künstlicher Wärme durch Verdunstung des Wassers in sogenannten Salzgärten, indem man es tatsächlich von den anderen, im Seewasser enthaltenen Stoffen trennt.

Es fragt sich also: worauf beruht die Möglichkeit der Trennung von Salzen, die in dünner Lösung, wie im Meerwasser, nebeneinander vorhanden sind? Die Antwort ist: die Möglichkeit ist gegeben durch fraktionierte Verdampfung, wenn die Löslichkeit der in Betracht kommenden Salze genügend verschieden ist.

Hier ist die Möglichkeit gegeben, durch fraktionierte Verdunstung Chlornatrium als das bei allen Temperaturen ziemlich gleich lösliche Salz zunächst von den schwerer löslichen Salzen zu befreien und zwar in zwei Abschnitten, die gleich näher zu bezeichnen sind. Nachdem dann Chlornatrium selbst auskristallisiert ist, bleibt eine Mutterlauge, welche die leichter löslichen Salze enthält. Diese wird gewöhnlich nicht zur Trockne gebracht, sondern als solche abgelassen. Für alle diese Vorgänge genügt die Sonnenwärme so, wie sie in südlich gelegenen Ländern zur Verfügung steht.

Der zu benutzende Apparat — der sogenannte Salzgarten — ist, wie alles bei Chlornatrium in Betracht kommende, einfach; ein brauchbares Resultat wird erzielt, wenn man bei der Wasserverdunstung gewisse Abschnitte mit Genauigkeit einhält. Beides ergibt sich aus folgenden kurzen Angaben:

Die Salzgärten haben, damit man diese Abschnitte machen kann, viele und verschieden große Abteilungen. Das Meerwasser tritt ein in eine große Abteilung, in welcher es 0,3 bis 2 Meter hoch steht und so lange ruht, bis alle aufgeschwemmten Stoffe abgesetzt sind und bis

[1]) Vgl. J. J. Rein, Japan nach Reisen u. Studien (Leipzig 1905) II, 368.

die Kohlensäure aus dem Wasser entwichen ist. Dadurch werden diejenigen Salze und Verbindungen abgeschieden, welche nur infolge des Vorhandenseins der Kohlensäure gelöst waren. Die Ausscheidung besteht aus Calciumkarbonat usw.

Da dies Zeit erfordert, ist die Verdunstung nicht unbedeutend. Das spezifische Gewicht des Seewassers, das von Hause aus etwa 1,02

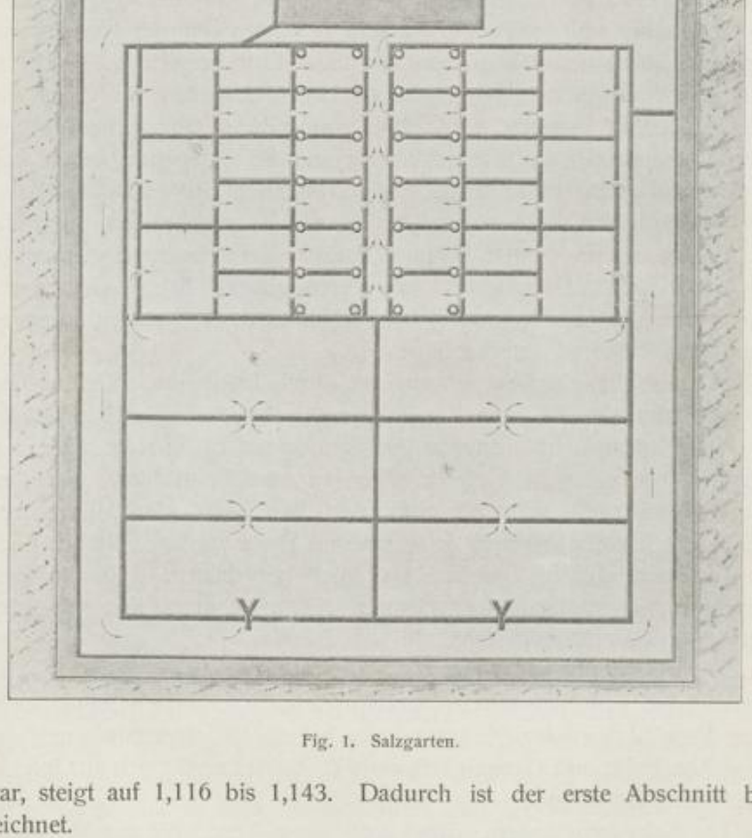

Fig. 1. Salzgarten.

war, steigt auf 1,116 bis 1,143. Dadurch ist der erste Abschnitt bezeichnet.

Durch hölzerne oder gemauerte Kanäle fließt das Wasser dann in kleinere Behälter und verdunstet so stark, daß die schwerlöslichen Salze auskristallisieren. Es sind hauptsächlich die Sulfate des Calciums und Magnesiums. Dieser zweite Abschnitt führt bis zu dem spezifischen Gewicht einer gesättigten Lösung von Chlornatrium, d. i. 1,2. Endlich

drittens tritt diese gesättigte Lösung in noch kleinere Behälter und liefert durch Verdunstung Kristallisationen von Chlornatrium, welche man als solche sammelt.

Sie müssen aber wiederum von leichter löslichen Salzen, die sich mit ausscheiden, befreit werden; dies geschieht hauptsächlich dadurch, daß man die Kristallisationen im Freien aufhäuft. Die zerfließlichen Salze ziehen dann Wasser an, und es wird gesorgt, daß diese, namentlich Chlormagnesium, abfließen können. Dazu werden besondere Unterlagen für das Salz hergerichtet, und dieses in geeigneter Weise gegen den Regen geschützt. Endlich fließt Mutterlauge ab.

Die Anordnung des Ganzen läßt die Zeichnung (Fig. 1) erkennen. Die beiden ersten Abschnitte bezeichnet man kurz durch folgende Zahlen, welche die Zunahme des spezifischen Gewichts bedeuten;

I. von 1,02, dem spezifischen Gewicht des Meerwassers, bis zu durchschnittlich 1,13;

II. von 1,13—1,2, dem spezifischen Gewicht der gesättigten Chlornatriumlösung.

Die dann folgenden Kristallisationen sind natürlich ungleich, weil nicht immer vollständige Entfernung der schwerer und leichter löslichen Salze gelingt. Deshalb ist nur die erste Kristallisation gutes Speisesalz mit etwa 97% Chlornatrium und 3% anderer Salze von lockerem Gefüge der Kristalle. Je weiter die Konzentration geht, um so mehr treten Bestandteile der Mutterlauge in die Kristallisationen des Chlornatriums.

Will man also nur Speisesalz gewinnen, so entläßt man viel Mutterlauge.

Es gibt aber ein zweites brauchbares Chlornatrium.

Man erhält sogenanntes „Fabriksalz“ mit etwa 94% und endlich Kristallisationen mit etwa 91% Chlornatrium, die sich besonders für Konservierungszwecke, zum Einsalzen eignen, weil sie etwa 1% Chlormagnesium enthalten.

Daran schließt sich die Frage, wie man die verschiedenen Kristallisationen voneinander unterscheiden kann, ohne jedesmal genaue Analysen zu machen.

Beide letzteren Kristallisationen enthalten 4—6% Wasser; sie schließen Mutterlauge ein, und dies gibt sich beim Erhitzen zu erkennen. Die Kristallgruppen werden mit einer gewissen Heftigkeit und mit Geräusch zersprengt, weil die Mutterlauge sich ausdehnt. Dadurch ist ein Kennzeichen gegeben für die Beschaffenheit der Kristalle, welches dazu führt, den Betrieb zu unterbrechen oder zu ändern. Solche Kennzeichen werden in der Technik nicht unbenutzt gelassen. Denn man

hat nicht überall die Einrichtung und nicht immer die Zeit für eingehendere Untersuchung. Natürlich ist damit durchaus nicht gesagt, daß die Untersuchung überflüssig ist.

Die aus starker Mutterlauge erhaltenen Kristalle erweisen sich auch als hygroskopisch, was reines Chlornatrium nicht ist, und haben einen bitteren Geschmack nach Magnesiumsulfat. Von Umkristallisieren und sonstigen Reinigungsprozessen kann kaum die Rede sein; dazu sind andere Einrichtungen erforderlich, die nur ausnahmsweise benutzt werden. In diesem Zusammenhange benutzt man die verschiedenen Kristallisationen, die man in der angegebenen, sehr einfachen Weise erhält.

Das für Konservierungszwecke besonders geeignete Salz ist ein diesem Betriebe eigentümliches Erzeugnis.

Außerdem enthält die Mutterlauge zwei wertvolle Stoffe: Kalisalze und Bromverbindungen. Auf die Mutterlaugen von der Seesalzgewinnung ist also später zurückzukommen.

Wie demnach an warmen Küstenstrichen die Wärme der Luft zur Konzentration benutzt wird, so kann man auch durch Frost aus dem Meerwasser starke Salzlösungen gewinnen. Dies führt auf die allgemeine Frage: was geschieht, wenn eine Salzlösung so stark abgekühlt wird, daß sie zum Teil erstarrt? Also nicht bis — 19°, so daß sie ganz fest wird. Sie spaltet sich beim Gefrieren in der Weise, daß fast reines Wasser in Eis übergeht und eine stärkere Lösung zurückbleibt.

Dieser Prozeß der Anreicherung läßt sich wiederholen; jedoch schließt das ausfrierende Eis um so mehr Chlornatrium mechanisch ein, je konzentrierter die Lösung wird, so daß die Anreicherung ihr Ende findet und man festes Salz nur durch Anwendung künstlicher Wärme gewinnen kann.

Dies ist wiederum nur an wenig Orten ausführbar, geschieht aber in Rußland, wie einzelne Betriebe beweisen. Rußland hat an seinen Küsten große Temperaturunterschiede, so daß gewisse Zeiten hindurch Kälte herrscht, die für den Ausfrierungsprozeß vollkommen geeignet ist, und doch in der übrigen Zeit des Jahres Zufuhr von Brennstoff und Betrieb mit solchem stattfinden kann. Immerhin bleibt der eigentliche Seesalzbetrieb der auf Kosten der natürlichen Wärme stattfindende. Daß man bei dem großen Bedarf an Chlornatrium diesen Betrieb nicht überall einrichtet, wo es überhaupt nur möglich ist, hat seinen Grund in dem Vorkommen anderen Salzes.

B. Steinsalz. Steinsalzlager finden sich in fast allen Ländern der Erde, aber nicht alle sind mit Vorteil benutzbar. Sie können nicht einer bestimmten geologischen Formation zugewiesen werden, sondern überall, von der Silurformation bis zur Jetztzeit vorkommen.

Die deutschen Lager gehören entweder der Zechsteingruppe an, oder sie liegen auf der Grenze von Dyas- und Triasformation.

Als nächstliegendes Beispiel sei angeführt: in der Trias das große, für Deutschland sehr wichtige Lager, welches sich von Helgoland bis nach Hohensalza in Posen hinzieht und an mehreren Stellen benutzt wird, bei Hildesheim, bei Staßfurt und Erfurt, bei Hohensalza usw. Am lehrreichsten ist die Beschaffenheit dieses Lagers bei Staßfurt. Dort findet man über einem ungeheuren, bisher nicht durchbohrten Block von Steinsalz zwei andere Schichten in geringerer, aber immerhin sehr auffälliger Stärke. Die eine davon besteht aus Calciumsulfat (Gips und Anhydrit), die andere aus einem Salzgemisch, welches hauptsächlich Sulfate und Chloride des Magnesiums, des Calciums und des Kaliums enthält, aber auch Bromverbindungen. Beide Schichten ergänzen das Steinsalz, welches zum Teil ganz rein und klar auftritt, derartig, daß man die Summe der festen Bestandteile des Meerwassers vor sich hat.

Wir haben hier:

Schicht I = Chlornatrium,
„ II = Calciumsulfat,
„ III = Magnesiumsulfat, Chlormagnesium, Chlorkalium, Bromnatrium,

also dieselben Salze, welche die Tabelle, betreffend Zusammensetzung des Meerwassers, aufführt.

Umsetzungen natürlicher Art haben andere Sulfate und Doppelsalze, die man vorfindet, entstehen lassen. Diese werden später bei den „Kalisalzen“ noch zu erwähnen sein.

Zunächst ist die Schlußfolgerung, die sich daraus ergibt, festzulegen: die natürlichen Steinsalzlager sind aus einer dem Meerwasser entsprechenden Salzlösung hervorgegangen.

Für das hier vorliegende ergibt sich etwa folgender Entstehungsvorgang:

Das Chlornatrium ist, infolge seiner verhältnismäßig einfachen Eigenschaften — seiner in Kälte und Hitze wenig verschiedenen Löslichkeit — als zusammenhängende Masse allein auskristallisiert. In dieser zusammenhängenden Masse gibt es aber Jahresringe, begrenzt durch alljährlich wiederkehrende Absätze von Sinkstoffen, welche sich ansammelten, wenn die Kristallisation infolge der Winterkälte langsam wurde. Sie lassen einen sicheren Schluß auf die Dauer des Vorganges ziehen.

Die sogenannten ozeanischen Abscheidungen, auf die es hier ankommt, haben Jahresringe von 8—9 Zentimeter Stärke, während die

von sekundären Abscheidungen — aus wieder aufgelöstem Salz entstanden — kleiner sind. Da nun das Lager mit den großen Ringen etwa 900 Meter stark ist, so haben zu seiner Bildung wenigstens 10 000 Jahre gehört. In dieser Zeit hat natürlich eine enorme Schicht von Lauge ihren Druck auf die regelmäßig sich ausscheidende Kristallisation von Chlornatrium ausgeübt. Infolge dessen ist erstens das Steinsalz durch Zusammenpressung der einzelnen Kristallwürfel so kompakt geworden, wie man künstlich Chlornatrium nicht erhalten kann. Es ist weiterhin die übrige Lösung nach oben gedrängt — in die freien Räume, in denen schon vor der Kristallisation des Chlornatriums eine

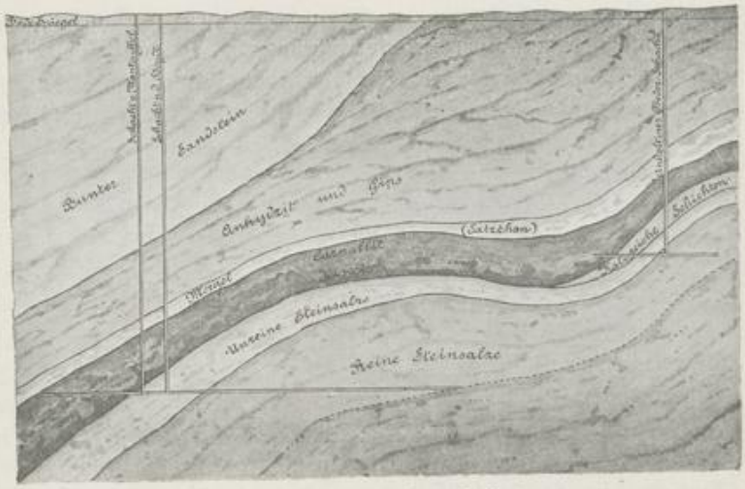

Fig. 2. Salzbergwerk von Staßfurt.

weniger feste, bröckliche Abscheidung der schwerlöslichen Salze, insbesondere des Calciumsulfats, stattgefunden hatte.

Da schließlich fast alles zur Trockne gebracht wurde, so findet sich in diesen oberen Räumen auch die Kristallisation der Mutterlauge, also die Summe der leichter löslichen Salze, unter denen Chlormagnesium und Kalisalze die Hauptrolle spielen. In dieser ebenfalls nicht kompakten Ablagerung finden sich fast alle Bestandteile des Meerwassers, welche übrigblieben, als das Chlornatrium auskristallisiert war. Alles dies ist im Staßfurter Lager deutlich zu erkennen (vgl. die Zeichnung Figur 2). Durch besondere Gunst der Umstände ist alles erhalten geblieben, wie bei absichtlich in größtem Maßstabe angestelltem Experiment.

Der Beweis, daß dieses Lager aus Meerwasser entstanden ist, be-

hält auch für die anderen Steinsalzlager seine Bedeutung. Nehmen wir als weiteres Beispiel das seit 700 Jahren betriebene Salzbergwerk Wieliczka in Galizien. Dort sind außer dem Steinsalz auch die schwer löslichen Salze des Meerwassers erhalten geblieben. Man findet keinen großen zusammenhängenden Block, wie in Staßfurt, sondern einzelne, bis 450 Kubikmeter große Klumpen, bestehend aus Steinsalz mit Schichten von Calciumsulfat, beides in Ton und Mergel eingebettet. Einzelne dieser Klumpen sind klar, andere hellgrau und dunkelgrau gefärbt. Man macht sich das Bild von dem Vorgange, daß die Masse des Meerwassers eingeströmt ist in ein zerklüftetes Gebirge und die Kristallisation nicht, wie in Staßfurt, bei vollkommener Ruhe zu Ende gekommen, sondern nur teilweise möglich gewesen ist, während einiger Hunderte von Jahren. Nach Ausscheidung der schwer löslichen Salze hat die Kristallisation des Chlornatriums begonnen und ist bis zu einer

Fig. 3. Salzbergwerk Wieliczka.

erheblichen Ausdehnung gelangt; dann aber ist der Prozeß unterbrochen worden, die übrige Lauge ist fortgeschwemmt, mit dieser Lauge vielleicht noch viel Chlornatrium, jedenfalls alle leicht lösbaren Salze.

Das Vorkommen der letzteren in massenhafter Abscheidung ist überhaupt selten. Färbungen des Steinsalzes, wie sie in Wieliczka vorkommen, sind dagegen keine Seltenheit. Die graue Farbe ist Mergel oder Ton. Ferner ist rote und braune Färbung häufig vorhanden. Sie rührt von Eisenoxyd und anderen Oxyden schwerer Metalle her. Eigentümlicher Art ist der blaue und violette Farbenton und durch klaren Steinsalzes. Er rührt nicht von färbenden Metalloxyden her, sondern ist optisch zu erklären.

Man nimmt an, daß feine Schichten von metallischem Natrium oder Kalium, welche zwischen die Kristallschichten eingelagert sind, die Farbe hervorbringen, und hat in der Tat die gleichen Wirkungen durch Erhitzen der Kristalle in geschlossenen Röhren mit Natrium, also

durch elektrolytische Wirkung erzielt[1]). Außerdem finden sich Gase in Salz eingeschlossen, und zwar deutlich erkennbar in dem sogenannten Knistersalz, welches weiß aussieht oder eine graue Färbung hat. Dieses Salz zerplatzt im Wasser unter schwachem Knistern, weil die eingeschlossenen Gase unter Druck stehen und die Wände zersprengen, wenn sie dünn werden.

1 Kilogramm Salz enthält nicht selten über 100 Kubikzentimeter Gas, und dieses besteht hauptsächlich aus Methan. Während Methan z. B. 86 % ausmacht, findet man außerdem Äthan, Stickstoff, Kohlensäure usw. Infolgedessen gibt es Grubengase und explosive Gemenge mit Luft nicht nur in Kohlenbergwerken, sondern auch in Steinsalzlagern.

Also das Steinsalz unterscheidet sich von dem Seesalz erstens durch die äußere Form, die festere, unter Druck gebildete Fügung und zweitens häufig durch Beimengungen und Einschlüsse.

Was die Gewinnung des in großen Ablagerungen vorkommenden Steinsalzes betrifft, so hängt die Möglichkeit des bezüglichen Bergbaues vor allem von geologischen Verhältnissen ab. Man verschafft sich also zunächst durch Bohrungen ein Bild von der Beschaffenheit und Ausdehnung des unterirdischen Lagers.

Sehr vollendete Einrichtungen der Bohrmeißel, wie sie im Gebrauch sind, ermöglichen es, in den Meißeln sogenannte Bohrkerne ans Tageslicht zu fördern, die einen genügenden Aufschluß über die vorhandenen Gesteinsschichten geben. An den Bohrmeißeln, die hohl sind, befinden sich Diamanten, und zwar schwarze oder bräunliche, die zwar als Schmucksteine nicht zu verwenden sind, aber immerhin sehr hohen Wert haben.

Wenn daher wohl die Ansicht hervortritt, die künstliche Darstellung des Diamanten sei nicht besonders zu erstreben, da es sich nur um Schmuckgegenstände, deren Wert mit der Seltenheit zusammenhänge, handle, so ist dies ein Irrtum. Wegen seiner Härte hat der Diamant die hier bezeichnete und ähnliche Verwendungen ganz allgemeiner Art.

Er führt den Bohrmeißel mit Sicherheit durch jedes Gestein. Die so beschaffenen Maschinen bleiben lange Zeit im Betriebe; es kommt natürlich trotzdem vor, daß die Stangen abbrechen, daß man wieder neu anstellen muß usw.

Schließlich erhält man Bohrkerne, die aus unbenutzbarem Erdreich und benutzbarem Salz bestehen können. Außerdem treten aber die

[1]) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft **30**, 156 u. 403 (1897).

verschiedensten Mitteldinge auf; man findet gefärbtes Salz neben dem klaren usw.

Abgesehen von diesen Vorarbeiten kommen bei diesem Bergbau andere Verhältnisse in Betracht, welche ihn zu einem ausgebildeten, immer selbständig dastehenden, meist staatlich geleiteten Betriebe machen. Hier sind daher nur folgende Andeutungen mit Bezug auf andere Betriebe der Salzgewinnung zu machen.

Selten tritt der sogenannte Salzstock zutage, so daß das Salz steinbruchartig gewonnen werden kann, was natürlich die einfachste und billigste Art ist. In der Regel liegt das Salz tief, oft so gebettet, daß man nicht in lohnender Weise dazu gelangen kann. Daher wird das erwähnte große Lager in Deutschland nur an einzelnen Stellen benutzt. Dabei geht man dann meist durch Schächte, d. h. durch senkrecht angelegte Einfahrten, nieder. Je nach der Beschaffenheit des Erdreichs kommen aber auch Stollen, d. h. horizontale Gänge, in Anwendung. Immer muß man nach einem bestimmten Plane vorgehen und, wo man das Steinsalz forträumt, genügend starke Wände zurücklassen, damit das Darüberliegende nicht zusammenstürzt. Diese Rücksichten finden ihren Ausdruck in der Bezeichnung der Art des Abbaus. Man spricht von Glockenbau, Kammerbau, Pfeilerbau, weil man glocken- und kammerartige Räume abbaut, indem man das übrige stehen läßt, und weil man Pfeiler zum Tragen des unterirdischen Baues in bestimmten Abständen belassen muß. Damit geht verbunden, daß solche Salzbergwerke noch sehr viel Salz enthalten, wenn diese Art der Gewinnung aufhört.

Wiederum gibt der Ausbau des Staßfurter Bergwerks, wo man in einem großen zusammenhängenden Block von Steinsalz arbeitet, ein sprechendes Bild solcher Verhältnisse. Dort werden ganz regelmäßig übereinander Gänge angelegt, indem man das Steinsalz forträumt. Es bleiben aber starke Schichten und Pfeiler von Salz stehen, welche das unterirdische Gebäude tragen. Man treibt also Pfeilerbau, bei welchem die Pfeiler aus Salz selbst bestehen, die sonst wohl auch aus anderem Stoff bestehen können.

So bleibt in dem Bergwerk viel Salz zurück und dies erklärt, was nachher noch vorkommt, nämlich, daß man häufig verlassene Bergwerke oder Strecken derselben auf Salz ausbeutet — in anderer Weise (siehe Gewinnung von Solen).

Das geförderte Salz selbst wird in der Regel zerkleinert oder gemahlen, wozu große Mühlen und Kollergänge dienen; es ist nur ausnahmsweise rein im Bergwerk und wird meist noch durch die Art

der Förderung verunreinigt. Auch in zerkleinertem Zustande löst es sich erheblich langsamer als das durch Abdampfen kristallisierte Siedesalz, oder in den Salzgärten gewonnene Seesalz. Trotzdem findet umfangreiche Verwendung des Steinsalzes für Speisezwecke statt, aber weniger bei uns als in Indien usw. Im Inlande ist es die Grundlage der chemischen Großindustrie, des umfangreichen Betriebes, aus welchem Natriumverbindungen und Chlorverbindungen hervorgehen.

C. Die dritte Art von Chlornatrium ist Quellsalz oder Siedesalz.

Es ist bei uns, wo man nicht mit inländischem Seesalz zu rechnen hat, dasjenige Chlornatrium, welches den Bedarf an Speisesalz zu decken hat, also rein sein soll. Es wird gewonnen durch Versieden von Salzlösungen verschiedenen Ursprungs und wechselnder Zusammensetzung, also durch Trennungsverfahren, wie Seesalz. Zunächst sind es Salzquellen, d. h. auf natürlichem Wege entstandene und von selbst zutage tretende Salzlösungen, sogenannte Salzsolen, die durch Siedeprozesse auf festes Salz dieser Art verarbeitet werden. Solche Lösungen entstehen, wenn Süßwasserquellen auf ihrem Wege zur Oberfläche der Erde über Salzlager hinfließen und Salz aufnehmen. Die Lösung wird um so stärker, je inniger die Berührung ist. Naturgemäß bilden sich solche Lösungen in der Nähe der Steinsalzlager, und da deren Ursprung auf Seewasser zurückgeführt wurde, so stammt schließlich alles Chlornatrium aus dem Meere.

Demgemäß hat man bei den zu versiedenden Salzlösungen mit denselben Nebenstoffen zu rechnen wie in dem Meerwasser. Aber von diesen Lösungen wird verlangt, daß sie von Hause aus mehr Salz enthalten als Seewasser. Denn Seewasser oder ähnlich dünne Lösungen können die Kosten eines Siedeprozesses nicht tragen. Man kann sie wohl mit Hilfe der Sonnenwärme verarbeiten oder durch Benutzung von starkem Frost anreichern. Aber für einen mit Brennmaterial zu betreibenden Siedeprozeß stellt sich eine andere Berechnung heraus. Das ist ein Gesichtspunkt, der in diesem Zusammenhange nie außer acht bleibt.

Durchaus nicht jede Lösung ist von diesem Gesichtspunkte aus siedewürdig; vielmehr werden schwache Salzlösungen erst auf einen gewissen Salzgehalt gebracht; dies geschieht auf dreierlei Weise. Erstens, man löst in der natürlichen dünnen Lösung mehr Chlornatrium auf und reichert sie auf diese Weise an, wobei selbstverständlich nur Material benutzt werden kann, das als solches nicht brauchbar ist. Zweitens, man bringt einen Teil des Wassers an der Luft ohne künst-

liche Wärme zur Verdunstung, und drittens, man läßt einen Teil des Wassers durch Kälte ausfrieren.

Das erste Verfahren, das immer mehr an Bedeutung gewinnt und das zweite mehr und mehr verdrängt, hat sich in der Weise entwickelt, daß man Steinsalze, die übermäßig viel Nebenstoffe, und zwar unlösliche — sogenanntes totes Gestein —, mitführen, nicht besser zu verwerten wußte als zur Anreicherung von natürlichen schwachen Salzsolen.

Ebenso sind verlassene Salzlager in der Weise noch auszunutzen, daß man Solen hineinleitet. Dann ist man absichtlich auf Salzlager niedergegangen (mit Stollen), die eine Förderung fester Massen nach ihrer Struktur usw. nicht gestatten oder lohnen und hat den natürlichen Prozeß künstlich nachgeahmt, welcher Solen liefert. Man bleibt dabei immer gebunden an das Vorkommen von Chlornatrium, welches direkte Verwertung nicht gestattet. Da aber dieses sehr ausgedehnt ist, so gewinnt das Verfahren beständig an Umfang.

Von dem zweiten Verfahren kann man das Umgekehrte sagen, daß es an Bedeutung verliert. Doch ist es vorläufig noch im Gebrauch und bekannt als Gradierverfahren, welches zwar mit der Wasserverdunstung eine erhebliche Reinigung verbindet, aber auch an großen Mängeln leidet. Die Gradierung ist ein Verdunsten von Wasser durch die Wärme der Luft, also etwas Ähnliches wie die Gewinnung von Seesalz in den Salzgärten. Da wir aber nicht solche Lufttemperatur zur Verfügung haben wie die Länder, in denen sich die Anlage von Salzgärten lohnt, kommt man bei uns mit stärkeren Lösungen, als das Seewasser ist, durch die Luftwärme nicht zur Kristallisation von Chlornatrium, sondern nur zur Ausscheidung der schwer löslichen Salze und zur Herstellung einer stärkeren Lösung. Dazu dienen die Gradierwerke.

Was zunächst den Apparat betrifft, so sind die Gradierhäuser große, festgezimmerte Balkengerüste, welche vollständig mit Dornen (prunus spinosa, Schlehdorn oder Schwarzdorn) ausgesetzt sind, um viel Oberfläche zu bieten. In der Regel stehen zwei solcher Dornenwände nebeneinander, damit man nach dem Winde wechseln kann und dadurch das Verwehen einschränkt.

Über der Dornenwand liegt der ganzen Länge nach ein wasserdichter Kasten, oder Röhren mit einer großen Anzahl von Hähnen, aus denen man die durch die Röhren zugeführte Sole an verschiedenen Stellen auf die Dornenwand niederfließen läßt. Die niederfließende Sole wird unten auf geneigter Bühne aufgefangen und fließt zunächst in lange Rinnen auf beiden Seiten, von denen man entweder die verstärkte

Sole wieder nach oben pumpt oder in den zum Siedehause führenden Kanal ablassen kann.

Das Wesentliche läßt die Figur 4 erkennen.

Man läßt die Salzsole mindestens dreimal niederfließen und erzielt

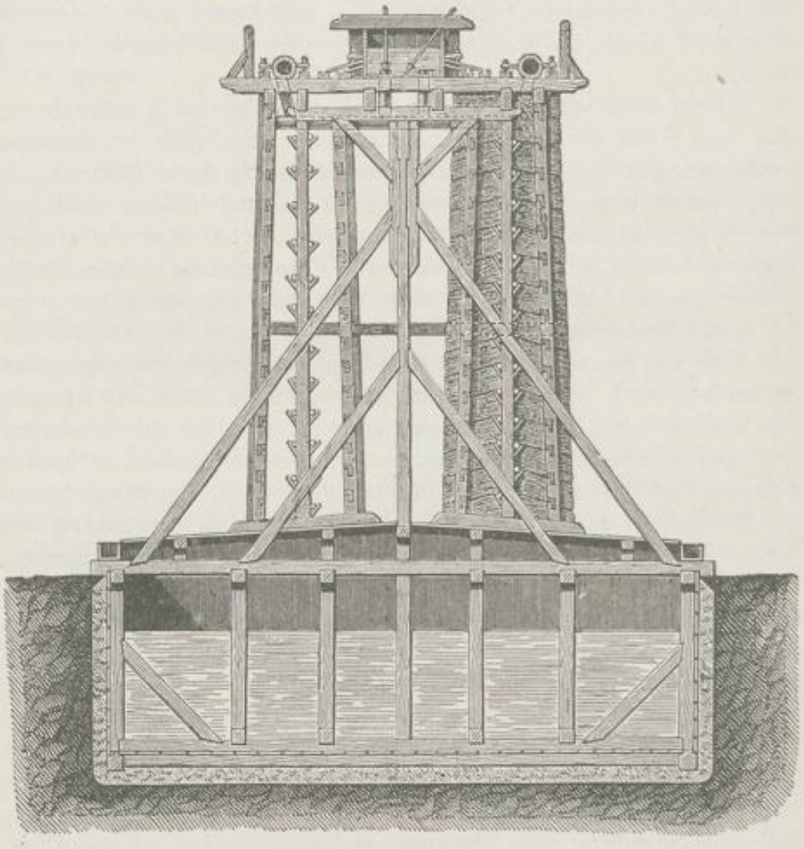

Fig. 4. Gradierwerk.

dadurch eine sehr starke Ausscheidung der neben dem Chlornatrium in der Lösung vorhandenen, auf Grund des Vorhandenseins von Kohlensäure gelösten Salze und eine ebenso wesentliche Abscheidung der schwer löslichen Salze, insbesondere des Calciumsulfats, wie die folgende Analyse der Absätze auf den Dornen zeigt. Beim ersten Niederfließen setzt die Lösung ganz vorwiegend Calciumkarbonat ab. Die Krusten auf den Dornen bestehen aus:

I. 80 % Calciumkarbonat ($CaCO_3$), 4 % Calciumsulfat ($CaSO_4$), 5 % Magnesiumkarbonat ($MgCO_3$) usw. mit Wasser.

Die bei dem zweiten Niederfließen entstehenden Krusten enthalten dagegen über 75 % Calciumsulfat, z. B:

II. 0,02 Calciumkarbonat, 76 % Calciumsulfat und 24 % Magnesiumkarbonat.

Dies bleibt bei den weiteren Fällen ziemlich unverändert. Die Unterschiede der beiden Krusten sind äußerlich sofort zu erkennen, wenn sie getrennt werden, während sonst unbestimmtere Formen nacheinander entstehen.

In der Summe dieser Ausscheidungen liegt der eigentliche Vorzug des Verfahrens, in vollkommener Übereinstimmung mit dem Vorgange in den ersten Abteilungen der Salzgärten. Diese Salze würden bei direktem Versieden in den Pfannen als höchst störende Absätze sich ausscheiden, und deren Entfernung ist eine Reinigung, welche vollkommen dem Bedürfnisse entspricht.

Im übrigen kann man die Wasserverdunstung nicht bis zur Ausscheidung von Chlornatrium treiben, nicht einmal zur Herstellung konzentrierter Lösung, welche 26,5 Prozent Chlornatrium enthält, weil der Verlust durch Verwehen und Verspritzen zu groß wird. Es gilt als viel, wenn man 25 %ige Lösung erzielt, und selbst damit ist ein erheblicher Verlust verbunden (etwa ein Fünftel des vorhandenen Chornatriums). Dabei ist der ganze Betrieb von Wind und Wetter abhängig; auch verlangt er einen zu großen Raum, als daß er noch allgemeiner werden könnte, als er bereits ist.

Zu diesen beiden nebeneinander bestehenden Verfahren der Herstellung siedewürdiger Lösungen des Chlornatriums kommt als drittes die Entfernung von Wasser durch Frost, die ihrem Wesen nach klargestellt wurde und an einzelnen Orten in Rußland ebenso für Quellsole wie für Meerwasser betrieben wird. Alle drei Verfahren finden erst ihren Abschluß durch den Siedeprozeß, und zwar versiedet man Lösungen von 18—25 % Chlornatrium. Die Feststellung des Gehalts geschieht in einfachster Weise durch das spezifische Gewicht, denn das spezifische Gewicht der Chlornatriumlösungen wächst in gradem Verhältnis mit dem Gehalte, wie schon angeführt wurde. Natürlich hat man immer noch andere Salze in Lösung, auch nach dem Gradierprozesse, aber das spezifische Gewicht gibt den nötigen Anhalt für die Beurteilung.

Das Versieden geschieht in besonderen Siedehäusern, im einfachsten Fall unter Benutzung flacher, aus Eisenblech hergestellter Pfannen, in denen die Lösung wenig hoch steht und welche der Heizung eine

große Fläche bieten. Über diesen liegen in der Regel Trockenkasten für fertiges Salz, die durch die abziehenden Heizgase erwärmt werden, und sind ferner Abzugsvorrichtungen angebracht, weil die Dämpfe belästigend wirken.

Dabei ist wesentlich, was bei jedem Abdampf- und Kristallisationsprozesse d. h. bei unzähligen Betrieben der chemischen Industrie wiederkehrt: der Betrieb ist nicht unnötig zu unterbrechen. Man darf eine große Heizvorrichtung nicht beliebig in Gang setzen, wie man eine Gasflamme im Laboratorium anzündet, sondern muß die ganze Sache so einrichten, daß sie für lange Zeit und in regelmäßiger Weise fort-

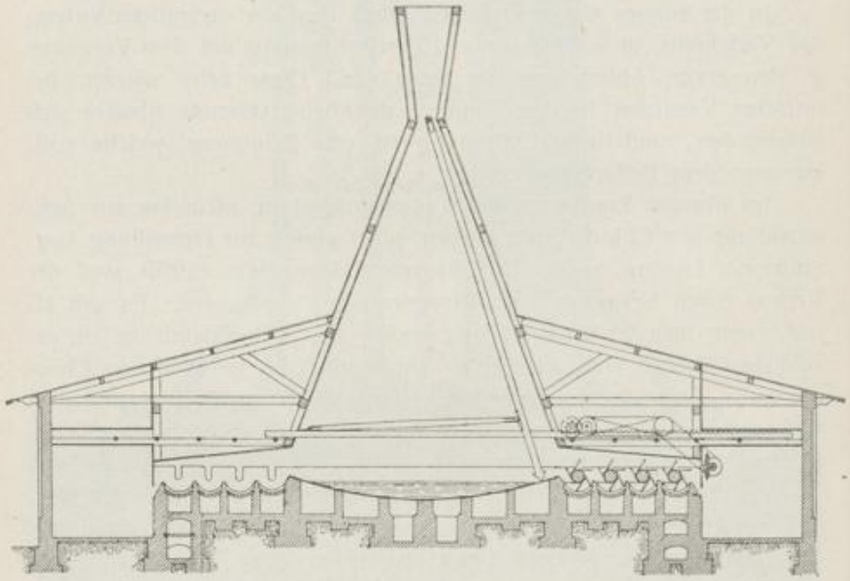

Fig. 5. Siedepfanne für Kochsalz.

geht. Es gilt dafür die allgemeine Bezeichnung: ununterbrochener Betrieb, d. h. durch Wochen und Monate, kurz, solange es möglich ist, fortgesetztes Sieden, in diesem Falle wie in vielen ähnlichen Fällen. Die Möglichkeit, unter regelmäßiger neuer Zuleitung von Sole das Sieden und Gewinnen von Salz fortzusetzen, wird in diesem Falle dadurch begrenzt, daß die Nebenstoffe sogenannten Pfannenstein bilden, sowie dadurch, daß von Zeit zu Zeit die starken Mutterlaugen fremde Salze in die Chlornatriumkristallisation zu bringen anfangen.

So hat bei jedem Betriebe ähnlicher Art die Fortsetzung des Siedeprozesses einmal ihre Grenze. Nur ist alles darauf eingerichtet, daß man so wenig wie möglich unterbricht. Große Betriebe dieser Art,

wie wir sie haben, stellen jährlich 100 000 Tonnen her, d. h. 100 Millionen Kilogramm. Es handelt sich also darum, täglich 300 000 kg kristallisiertes Chlornatrium aus den Pfannen zu entnehmen, zu trocknen usw. Um das zu tun, hat man die verschiedensten Einrichtungen, welche der Menschenarbeit zu Hilfe kommen. Z. B. wird das auskristallisierende Salz aus der absichtlich in Schalenform hergestellten Pfanne durch Spatel hervorgeholt, die an pendelartigen Stangen beständig hin und her schwingen, also nach rechts und links das Salz aus der Lauge auf die Ränder der Pfanne befördern. Dort bleibt das Salz einige Zeit, um abzulaufen; d. h. die hygroskopischen Nebenstoffe ziehen Wasser an und fließen zurück. Das Salz selbst wird durch einen weiteren Nachschub in den Trockenapparat befördert. Dieser besteht aus mehreren geheizten Rinnen, welchen das Salz durch Flügelräder zugeführt und wieder entnommen wird.

Eine Vorstellung von dieser Art der Einrichtung gibt die vorstehende Figur 5.

Nach dieser Erörterung des Siedeprozesses sieht man klar den Vorteil vor Augen, welcher in der Benutzung der Luftwärme bei Gewinnung des Seesalzes liegt, ferner die Notwendigkeit, in unserem Klima wenigstens siedewürdige Lösungen herzustellen, ehe man den Siedeprozeß beginnt.

Was die Form des durch Verdunsten oder Versieden erhaltenen Chlornatriums betrifft, so sind die Würfelgebilde noch zu unterscheiden nach Größe und Zusammenfügung. Das kann je nach Bedarf erreicht werden: bei raschem Sieden und Stören der Kristallisation erhält man feinkörniges Salz, bei langsamem Sieden grobes Salz, bei allmählicher Verdunstung Pyramiden u. dgl. Auch dies ist allgemeine Regel. Immer entstehen dabei lockere Kristallgebilde, welche sich verhältnismäßig rasch in Wasser lösen und daher für Speisezwecke besonders geeignet sind.

Damit ist die Darstellung von Chlornatrium klargestellt. Sie gibt wie erwähnt das Musterbild ab, welches oft wieder zu zitieren ist. Daher ist im Rüchblick Einiges zusammenfassend hervorzuheben. Von Bedeutung für alle ähnlichen Betriebe bleibt Folgendes:

Man gewinnt Chlornatrium in verschiedener Beschaffenheit und verschiedenen Reinheitsgraden, weil es verschiedene Verwendungen hat, und man braucht dafür verschiedene Einrichtungen. Jede dieser Einrichtungen ist mit Rücksicht auf die Eigenschaften der in Betracht kommenden Stoffe so gemacht, daß sie regelmäßig ihrem Zweck entspricht und stets die gleichen Produkte liefert, fertige Gebrauchsprodukte. Auf das Hilfsmittel des nachträglichen Reinigens oder Umkristallisierens verläßt man sich nicht. Dieses bei Arbeit im kleinen Maßstabe immer

aushelfende Mittel kommt im großen nur zur Anwendung, wenn es, wie wir in anderem Zusammenhange sehen werden, unmöglich ist, in einem regelrechten Herstellungsprozesse den gestellten Anforderungen zu genügen.

Mit gutem Grunde verfährt man so. Denn die nachträgliche Arbeit des Umkristallisierens ist ein neuer Betrieb; sie verlangt ihren besonderen Raum und ihre Einrichtung, sie macht Kosten und Umstände.

Alles dies ist zu vermeiden, sofern es eben möglich ist. In der Technik hat man sich vorher Rechenschaft zu geben, zu welchem Ergebnis die Arbeitsmethode führt, und wenn dies Ergebnis ein genügendes ist, so kann alles darauf eingerichtet werden.

Danach kommen wir zu den

IV. Verwendungsarten des Chlornatriums.

Das Chlornatrium dient erstens als Speisesalz für Menschen, und zwar ist es ein unentbehrliches Hilfsmittel unserer Ernährung. Unser Blut enthält etwa 4 pro Mille Chlornatrium. Es dient in demselben Sinne als Viehsalz, d. h. als Zusatz zum Viehfutter, natürlich in geringerer Beschaffenheit, als Steinsalz usw. Ferner dient es als Konservierungsmittel für Fleisch, Fische, tierische Häute und pflanzliche Stoffe; drittens zur Herstellung von Chlor, von Natrium- und Chlorverbindungen, also in der chemischen Großindustrie und endlich als Hilfsmittel des Betriebes anderer Industrien, z. B. der Seifenfabrikation, der Gerberei, der Fabrikation künstlicher Farbstoffe, vieler Hütten- und Röstprozesse. Infolgedessen ist das Chlornatrium einer der größten Verbrauchsgegenstände. In Europa braucht man jährlich etwa 7 Millionen Tonnen, also 7 Milliarden Kilogramm. Dazu tragen als größte Produktionen bei diejenigen von England, Rußland, Deutschland und Frankreich, so daß diese vier Länder etwa 6 Millionen Tonnen jährlich liefern. Die übrigen Länder, Österreich-Ungarn, Italien, Spanien usw., sind weniger stark beteiligt; im ganzen aber kommt man in Europa leicht über 6 Millionen Tonnen, und die ganze Salzproduktion der Erde wird auf 18 Millionen Tonnen geschätzt. 10 Millionen Tonnen werden als Speisesalz für Menschen verwendet [1]).

Dieser große Verbrauchsgegenstand ist nun so ziemlich überall ein Steuerobjekt geworden, aber nur in dem Sinne, daß Salz, welches jeder Staatsbürger gebraucht, also Speisesalz, der Steuer unterliegt. Da nun außerdem sehr viel Salz für gewerbliche Zwecke gebraucht wird, so wird eine Unterscheidung notwendig; das führt auf die Vergällung

[1]) Vgl. im Übrigen J. O. Frhr. v. Buschman, Das Salz 1909.

oder Denaturierung, d. h. eine Einrichtung, die für Salz, Alkohol usw. getroffen ist, also eine allgemeinere Bedeutung hat. Weshalb diese Einrichtung nötig ist, erkennt man bald, wenn man den Wert des Salzes mit der Höhe der darauf gelegten Steuer vergleicht. Das hat sich, wie folgt, entwickelt. In England stieg die Salzsteuer zu Anfang des 19. Jahrhunderts bis auf 600 Mark für die Tonne, während die Tonne Salz 70 Mark kostete. Dort mußte also ein anderes Verhältnis geschaffen werden, um die Benutzung von Salz für Glaubersalz und Soda zu ermöglichen. Erst nachdem dies geschehen war, entwickelte sich diese Industrie, so daß sie die herrschende der Welt wurde, und jetzt rechnet man, daß die Tonne Salz im Fabrikbetriebe 6 Mark kostet. Bei uns rechnet man, daß z. B. in Staßfurt die Tonne Steinsalz 4 Mark kostet, die Tonne Siedesalz 25 Mark, während die Steuer für die Tonne Speisesalz 120 Mark beträgt. Trotz dieser Steuer, welche also das dreißigfache des Wertes von Chlornatrium ausmacht, wird dasjenige Salz, welches man nur messerspitzenweise braucht, in liberalster Weise jedem auf den Tisch gestellt. Denn beim Gebrauch im kleinen ist die Steuer ebensowenig fühlbar wie im Laboratorium.

Im Fabrikbetriebe aber muß man rechnen.

Sodafabrikation mit Salz, auf welchem eine solche Steuer ruht, ist nicht möglich. Deshalb wird Chlornatrium für Fabrikbetrieb steuerfrei abgegeben, wenn es „denaturiert“ ist.

Man unterwirft es also der Denaturierung, d. h. man macht es ungenießbar, so daß es in der einen Weise, nämlich als Speisesalz, nicht benutzt werden kann. Diese Denaturierungsverfahren machen nun viel Schwierigkeit und sind häufig Veränderungen unterworfen, weil dabei etwa folgende Anforderungen erfüllt sein müssen.

Erstens muß das Denaturierungsmittel nicht leicht wieder zu entfernen sein, um seinen Zweck zu erfüllen, und doch billig, weil es nur einen negativen Zweck hat.

Zweitens muß es im allgemeinen unschädlich, wenigstens nicht giftig sein, weil Irrtümer unvermeidlich sind.

Drittens darf es die Benutzung in der Industrie nicht stören, das macht große Überlegung nötig, weil die Benutzung eine sehr verschiedenartige ist.

Wird z. B., wie zuerst angenommen, Salz für Darstellung von Glaubersalz, Sulfat, gebraucht, so liegt es nahe, durch Zusatz von Schwefelsäure zu denaturieren, und dies geschieht in großem Maßstabe.

Schwefelsäure darf man aber nicht zusetzen, wenn das Salz für Soda nach dem Ammoniakverfahren oder zum Aussalzen von Seife dienen soll, gewöhnlich auch nicht für Benutzung in der Farbstoff-

industrie. Kurz es kommen mehrere Industrien in Betracht, von denen jede das für die andern passende Mittel als unbrauchbar bezeichnet.

Infolgedessen haben wir als Denaturierungsmittel im Gebrauch: Schwefelsäure, Salzsäure, Ammoniak, Seifenpulver usw., immer in dem Verhältnis, daß den erwähnten Anforderungen genügt wird. Stellt sich also z. B. die Frage, welches Salz in einem neuen Betriebe zu benutzen ist, so handelt es sich eigentlich darum, welcher von den zulässigen denaturierenden Zusätzen in diesem Betriebe am wenigsten stört. Das Chlornatrium, welches man im industriellen Betriebe benutzt, ist denaturiertes Steinsalz. Aber womit das Steinsalz denaturiert ist, muß man immer noch besonders berücksichtigen.

Schwefel und Schwefelverbindungen.

Um aus Chlornatrium Chlor sowie die Chlorverbindungen und die Natriumverbindungen, die in großer Menge zu den verschiedensten Zwecken gebraucht werden, herzustellen, bedient man sich vieler Mittel. In erster Linie aber dienen die Säuren des Schwefels, schweflige Säure und Schwefelsäure. Da diese Verbindungen sowohl als Anhydride wie als Hydrate benutzt werden, so bildet ihre Beschaffung ein großes und wichtiges Kapitel.

Um aber die Darstellung der Säuren des Schwefels richtig zu verstehen, muß man den Schwefel selbst kennen; wir finden also gleich Veranlassung, zu den einwertigen Elementen bzw. ihren Verbindungen ein zweiwertiges Element und dessen Verbindungen hinzuzunehmen. Es geschieht in der programmmäßigen Weise, so daß wir beginnen mit den

Eigenschaften des Schwefels, welche für die Sache wesentlich sind. Der Schwefel ist ein in zweierlei Formen, in Rhomben-Oktaedern oder in schiefen, rhombischen Säulen kristallisierendes Element, in gewissen Lösungsmitteln mit seiner gelben Farbe löslich. Unter diesen Lösungsmitteln ist jedoch das Wasser nicht zu nennen, vielmehr nur solche, deren Anwendung nicht überall und unter allen Umständen zu machen ist.

Besonders geeignet ist eine leicht siedende und leicht entzündliche Flüssigkeit der Formel CS_2, der Schwefelkohlenstoff. Dieser löst den Schwefel in folgendem Maße:

100 Teile CS_2 lösen bei 22° 46 Teile S.
100 „ „ „ „ 47° (Siedepunkt) 146,21 Teile S,

also bis zum $1^1/_2$ fachen seines Gewichts.