Als solche lernten wir kennen: saures und neutrales Natriumsulfat. Das erste besitzt kein wesentliches technisches Interesse und wird im allgemeinen, wo es auftritt, weiter verarbeitet.

Das zweite Produkt der Einwirkung von Schwefelsäure auf zwei Moleküle Natriumchlorid war

Natriumsulfat, Na_2SO_4.

Eigenschaften. Glaubersalz, $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$, kristallisiert in klinorhombischen, gestreiften Prismen. Dieses Salz, dessen Form die Reinheit garantiert, kommt nur für kleinere Zwecke zur Verwendung, weil es 56 % Wasser und nur 44 % Natriumsulfat, Na_2SO_4, enthält. Man sieht also, daß die kristallisierte Form nicht immer die für den Verkehr geeignetste ist.

Was kurz „Sulfat" genannt wird, ist eine amorphe, weiße Masse, die im heißen Zustande gewöhnlich eine zitronengelbe Farbe zeigt. Sie rührt von etwas Eisen her. Es hat besondere Löslichkeitsverhältnisse, die in anderer als der bisher angegebenen Weise Beachtung verdienen. Dies ist die dritte Eigentümlichkeit der Löslichkeitsverhältnisse, welche nun hervortritt, und zwar in folgender, zunächst rätselhaft erscheinender Weise:

100 Teile Wasser lösen	Na_2SO_4	$Na_2SO_4 + 10\,H_2O$
bei 0° „	5,0 Teile	12,17 Teile
„ 32,7° „	50,6 „	322,12 „
„ 50,4° „	46,8 „	262,3 „
„ 103,2° „	42,6 „	

Dabei ist zunächst zu bemerken, daß die Zahlen in den beiden Reihen dasselbe bedeuten. Zum Beispiel ist 50,6 gleichbedeutend mit 322,12. Denn 322 Teile ($Na_2SO_4 + 10\,H_2O$) enthalten ungefähr 180 Teile Wasser und 140 Teile Na_2SO_4; also hat man das Löslichkeitsverhältnis von $100 + 180 = 280$ Wasser zu 140 Na_2SO_4, d. i. 50 in der ersten Reihe.

Ferner ist die Eigentümlichkeit zu erklären, daß die größte Löslichkeit bei einer mittleren Temperatur vorhanden ist, während sonst allmähliche oder starke Steigerung mit der Temperatur anzuführen war, so bei Chlornatrium und Kaliumchlorat. Auch diese neue Erscheinung hängt mit dem Wassergehalt des Salzes zusammen und erklärt sich daraus, daß dieses wasserhaltige Salz in der Lösung zerfällt.

Dies fängt mit Ausscheidung wasserfreien Sulfats bei etwa 33° an und nimmt bis etwa 50° in meßbarer Weise zu, indem die Löslichkeit sinkt. Über 50° ist dann überhaupt nur noch mit wasserfreiem Salz in Lösung zu rechnen, so daß die betreffenden Tabellen nur noch eine Reihe von Zahlen haben.

Diese Verhältnisse haben für die Praxis große Bedeutung, weil man danach zu verfahren hat, wenn das eine oder das andere Salz aus den Lösungen darzustellen ist.

Will man Glaubersalz mit 10 Molekülen Wasser haben, so wird die Lauge bei 30° C auf 28—30° $B^{é}$ gebracht und in flachen Behältern abgekühlt. Dagegen erhält man wasserfreies Salz, wenn man starke Lösungen über 34° eindampft und das sich ausscheidende Salz kontinuierlich entnimmt mit den bei Chlornatrium beschriebenen Vorrichtungen.

Wie bei dem Sulfat, stellt sich ein Maximum der Löslichkeit bei dem Karbonat heraus. Das Zerfallen des wasserhaltigen Salzes in der Lösung findet ferner sein Analogon in dem Zerfallen von Doppelsalzen bei der Kalisalzverarbeitung; alle diese Dinge haben ihren Einfluß auf die Verfahren der Lösung, Umsetzung usw. Bei allen diesen Fragen kommen zuerst die Löslichkeiten in Betracht.

Vorkommen. Kristallisiertes Sulfat findet sich fertig in der Natur, jedoch selten so, daß eine fabrikmäßige Gewinnung darauf zu gründen ist.

Dies ist eigentlich nur in Rußland der Fall. Dort sind z. B. im Kubangebiete mehrere Seen, welche einen so starken Gehalt haben, daß sich in warmer Jahreszeit eine Salzhaut auf dem Wasser bildet, wesentlich Natriumsulfat. Die Gewinnung wird von einer französischen Gesellschaft betrieben und liefert große Mengen sehr reinen Salzes, mit etwa 98 % Natriumsulfat, Na_2SO_4.

Auch an anderen Orten des europäischen und asiatischen Rußlands sind solche Sulfatseen.

Bei uns ist kein derartiges Vorkommen; wir bleiben für die größere Produktion auf die folgenden Betriebe angewiesen, weil andere natürliche Vorkommen praktisch keine Bedeutung haben. Als solche sind noch zu nennen:

1. Thenardit, Na_2SO_4;
2. Doppelsalze: a) Glauberit, $Na_2SO_4 + CaSO_4$
   b) Astrakanit, $Na_2SO_4 + MgSO_4 + 4\,H_2O$.

Wichtiger ist, daß viele Mineralwasser (Karlsbad, Pilsen) größere Mengen und das Seewasser geringe Mengen Natriumsulfat, wie von letzterem schon erwähnt ist, enthalten.

Darstellung. In einzelnen Fällen können solche Lösungen zur Gewinnung von Natriumsulfat dienen. Besonders in den Mutterlaugen des Seewassers findet sich mehr Natriumsulfat, als ursprünglich vorhanden war, weil die Umsetzung:

$$\underset{\text{Magnesiumsulfat}}{MgSO_4} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2\,NaCl} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Chlormagnesium}}{MgCl_2}$$

stattfindet, besonders wenn das molekulare Verhältnis hergestellt ist und die Lösung auf 6° abgekühlt wird.

Derselbe Vorgang reichert natürlich auch Natriumsulfat in den Mutterlaugen der Staßfurter Salze an, da diese alle Bestandteile des Meerwassers haben. In ähnlicher Weise liefert Cölestin, Strontiumsulfat, unter geeigneten Bedingungen Natriumsulfat und Strontiumkarbonat:

$$\underset{\text{Strontiumsulfat}}{SrSO_4} + \underset{\text{Natriumkarbonat}}{Na_2CO_3} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Strontiumkarbonat,}}{SrCO_3}$$

was bei Melasseverarbeitung in Anwendung kommt.

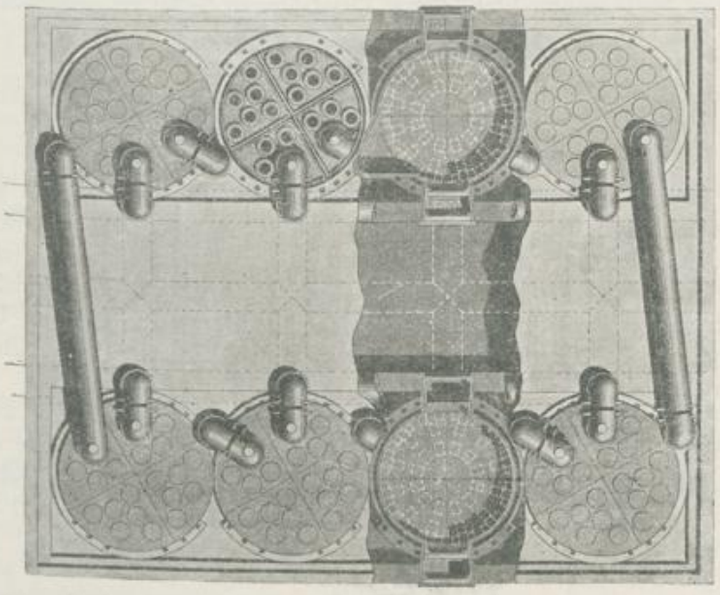

Fig. 32. Hargreaves Prozeß.

Nichtdestoweniger bleibt die Verarbeitung von Chlornatrium mit Schwefelsäure der Hauptbetrieb, durch welchen in der angegebenen Weise Natriumsulfat entsteht.

Als neuere Form dieses großen Prozesses ist das Hargreaves'sche Verfahren von Interesse. Es beweist, daß Sulfat gebildet wird, wenn man die Generatoren der Schwefelsäure an Stelle der fertigen Säure verwendet.

Die Gleichung:

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2\,NaCl} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Salzsäure}}{2\,HCl}$$

gilt dafür, natürlich mit gewisser Einschränkung, was die Mengen betrifft.

Zunächst hat man geglaubt, darin eine Bildung von Schwefelsäure, wie in dem Kontaktverfahren, erblicken zu müssen. Dies ist aber nicht zulässig, weil Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Wasser nicht durch alle porösen Stoffe in Schwefelsäure übergehen und dem Chlornatrium insbesondere nicht die Rolle eines Katalysators zuerkannt werden kann. Vielmehr wird Chlornatrium durch Schwefeldioxyd und Wasser allein angegriffen:

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2NaCl} = \underset{\text{Natriumsulfit}}{Na_2SO_3} + \underset{\text{Salzsäure,}}{2HCl}$$

und ist Natriumsulfit leicht durch Oxydation in Sulfat zu verwandeln:

$$\underset{\text{Natriumsulfit}}{Na_2SO_3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Natriumsulfat.}}{Na_2SO_4}$$

Diese Oxydation erfolgt sogar schon beim Erhitzen des Sulfits allein:

$$\underset{\text{Natriumsulfit}}{4\,Na_2SO_3} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{3\,Na_2SO_4} + \underset{\text{Schwefelnatrium.}}{Na_2S}$$

Danach kommt es auf die Bedingungen an. Der Angriff von Schwefeldioxyd und Wasser vollzieht sich schon unter 300°; er wird stark bei 450° und am stärksten über 500°. Anderseits wird wieder eine Grenze dadurch gesetzt, daß Chlornatrium erweicht und die Reaktion dadurch oberflächlich bleibt. In der Tat handelt es sich hier um Gemenge von Chlornatrium und Sulfat, welche bald über 600° erweichen. Also ist die richtige Temperatur 500 bis 550°.

Selbst unter Einhaltung der günstigsten Bedingungen — wozu auch die Benutzung besonders porösen Chlornatriums gehört — bleibt der Vorgang unvollkommen, weil die Bildung von Sulfit neben Salzsäure leicht zur Umkehrung führt. Der theoretisch interessante Prozeß hat daher in der Praxis nur beschränkten Wert.

Der Hergang ist folgender: Schwefeldioxyd vom Kiesofen wird mit Luft und heißem Dampf gemengt, so daß etwa acht Volumenprozente Schwefeldioxyd in dem Gemenge sind, welches auf heißes Chlornatrium geleitet wird, natürlich lange Zeit. Das Chlornatrium befindet sich, auf Rosten gelagert, in gußeißernen Zylindern oder gemauerten Kammern.

Zum Beispiel hat man ein System von acht gußeisernen Zylindern, die 3,6 m hoch sind und unten Ziehöffnungen haben, sämtlich unter einander verbunden, wie Figur 32 zeigt.

Nachdem eine Temperatur von etwa 500° hergestellt ist, werden die Gase in den ersten Zylinder eingeführt und durchstreichen alle acht. Dabei entsteht alsbald Natriumsulfat und entwickelt sich Salzsäure. Nach einiger Zeit hört die Reaktion in Zylinder 1 auf: er ist fertig und wird ausgeschaltet. Zylinder 2 nimmt nun den frischen Strom der Gase auf,

und Zylinder 1 tritt, wenn er neu beschickt ist, an das Ende des Systems. So geht der Betrieb ununterbrochen fort, indem nur die Reihenfolge der Zylinder wechselt, Entleerung und Neubeschickung eintritt.

Dies ist das allgemeine Mittel, die Reaktion so vollständig wie möglich zu machen. Daß sie trotzdem mehrere Prozente Chlornatrium unverändert läßt, ist schon erklärt. Auch dieses Resultat wird nur erreicht, wenn man das lockere Siedesalz, d. h. die teuerste Form des Chlornatriums, verwendet, oder das Steinsalz besonders zubereitet. Letzeres geschieht, indem man scharf trocknet und mit dem Desintegrator, einer später noch zu beschreibenden Vorrichtung, zerkleinert. Das Salz wird dann durch Anfeuchten zu porösen Ballen geformt und von oben in die Zylinder eingefüllt. Wird die Temperatur zu hoch, so zeigen diese Ballen, nachdem die Reaktion aufgehört hat, im Innern noch einen rötlich gefärbten Kern, weil sie zusammengeschmolzen und nicht völlig durchdrungen sind. Normalerweise sind sie nachher gleichmäßig weiß.

Daß eine Reaktion zwischen Gasen und festen Stoffen ihre besonderen Schwierigkeiten hat, wurde schon bei dem Deacon'schen Chlorprozeß hervorgehoben. Hier liegt die Schwierigkeit in den erwähnten Verhältnissen.

Was die Zusammensetzung des Sulfats betrifft, so ist das in der früher beschriebenen Weise aus Chlornatrium und Schwefelsäure in Pfanne und Muffelraum hergestellte Sulfat auch nicht hundertprozentig. Es enthält stets einige Prozente unveränderten Chlornatriums und alle Verunreinigungen der verwendeten Rohstoffe, von Steinsalz und Kammersäure.

Im allgemeinen hängt also die Beschaffenheit des Rohsulfats davon ab, wie und aus welchen Rohstoffen es hergestellt ist. Ebenso ist das Material der Apparate nicht ohne Einfluß, wenn man mit Schwefelsäure bei hoher Temperatur arbeitet. Deshalb wird z. B. für Sulfat, welches zur Glasfabrikation dienen soll, die Pfanne aus Blei hergestellt, wenn auf farbloses Glas gearbeitet wird, weil die Herstellung in eisernen Pfannen so viel Eisen hineinbringt, daß man farbiges Glas erhält.

Freilich kann man das Rohsulfat davon befreien, wenn man auflöst und mit Kalk fällt. Aber was man auflöst, muß man auch wieder eindampfen und der Eindampfprozeß verbessert das Verfahren.

Anwendungen. Das Natriumsulfat dient noch jetzt in gewissem Umfange für Soda nach Leblanc, obwohl der Ammoniaksodaprozeß, bei uns wenigstens, der herrschende ist.

Große Mengen von Sulfat braucht man zur Herstellung von Glas,

und zwar kommen dabei die schon angedeuteten, beim Glase näher zu erläuternden Unterschiede in Betracht.

Ferner wird Sulfat zur Herstellung von Ultramarin und als Zusatz zu Ätznatron bei der Verarbeitung von Holz auf Zellulose benutzt. Dabei tritt Reduktion ein, und wirkt hauptsächlich Schwefelnatrium zersetzend auf die inkrustierenden Bestandteile des Holzes.

Dieses Schwefelnatrium wird auch besonders aus Sulfat durch Reduktion mit Kohle hergestellt und findet viel Benutzung für die organischen Schwefelfarbstoffe.

Kleinere Verwendungen des Sulfats sind zahlreich; dabei auch solche, die Glaubersalz mit 10 Molekülen Wasser wegen seiner Reinheit vorziehen.

Es folgt nun Natriumkarbonat, gewöhnlich bezeichnet mit

Soda.

Die sogenannte Soda ist sowohl wegen ihrer Geschichte als wegen des Umfanges, in dem sie gebraucht wird, das wichtigste Erzeugnis der chemischen Großindustrie.

Man kann annehmen, daß jährlich in der Welt mindestens zwei Millionen Tonnen Soda, die einen Wert von 160 Millionen Mark haben, erzeugt werden. Dabei ist zu unterscheiden Soda aus Sulfat, Ammoniaksoda und natürliche Soda. Außerdem ist Soda aus Pflanzenaschen ihrer Natur nach zu kennzeichnen.

Eigenschaften des Natriumkarbonats. Kristallisierte Soda $Na_2CO_3 + 10\,H_2O$, ist farblos und durchsichtig; es sind große Kristalle des klinorhombischen Systems. Sie verwittern durch Wasserverlust, so daß sie undurchsichtig weiß werden und schließlich zerbröckeln.

Beim Erhitzen schmelzen die wasserhaltigen Kristalle schon bei 34°. Dies ist aber nur ein Schmelzen im Kristallwasser und ein neuer Beweis dafür, daß Kristallwasser je nach den Umständen als Lösungswasser zu rechnen ist, wie bei den eigentümlichen Löslichkeitsverhältnissen des Sulfats schon angenommen wurde.

Bei stärkerem Erhitzen entweicht dieses Wasser bis auf ein Zehntel, das letzte Molekül Wasser. Dann erstarrt die Masse, oder es kristallisiert das, ein Molekül Kristallwasser enthaltende, Natriumkarbonat. Dies ist erst durch stärkeres Erhitzen, bei heller Rotglut, noch einmal zu schmelzen, nachdem das letzte Molekül Wasser abgegeben ist.

Dieses Austreiben von Wasser bei hoher Temperatur heißt „Kalzinieren“. Kalzinierte Soda ist in der Hitze beständig.

Die Lösungen reagieren stark alkalisch.