

# Berg- und Hüttenwesen.

Gustav Kroupa,

k. k. Oberhüttenverwalter in Brixlegg.

Redaktion:

C. v. Ernst,

k. k. Hofrat und Kommerzialrat in Wien.

Unter besonderer Mitwirkung der Herren: Karl Balling, k. k. Bergrat, Oberbergverwalter der Dux-Bodenbacher Eisenbahn i. R. in Prag; Eduard Donath, Professor an der technischen Hochschule in Brünn; Willibald Foltz, k. k. Kommerzialrat und Direktor der k. k. Bergwerks-Prod.-Verschl.-Direktion in Wien; Karl Habermann, k. k. o. ö. Professor der Bergakademie Leoben; Julius Ritter v. Hauer, k. k. Hofrat und Bergakademie-Professor i. R. in Leoben; Hans Höfer, k. k. Hofrat und o. ö. Professor der Bergakademie in Leoben; Josef Hörhager, Hüttenverwalter in Turrach; Adalbert Káš, k. k. o. ö. Professor der Bergakademie in Příbram; Ludwig Litschauer, königl. ungar. Oberingenieur, Leiter der königl. ungar. Bergschule in Selmeczbánya; Johann Mayer, k. k. Bergrat und Zentralinspektor der k. k. priv. Kaiser Ferdinands-Nordbahn; Franz Poech, Oberbergat, Vorstand des Montandepartements für Bosnien und die Herzegowina in Wien; Karl von Weborn, k. k. Ministerialrat im k. k. Ackerbauministerium und Viktor Wolff, kais. Rat, k. k. Kommerzialrat in Wien.

Verlag der Manzschon k. u. k. Hof-Verlags- und Universitäts-Buchhandlung in Wien, Kohlmarkt 20.

Diese Zeitschrift erscheint wöchentlich einen bis zwei Bogen stark und mit jährlich mindestens zwanzig artistischen Beilagen. Pränumerationspreis: jährlich für Österreich-Ungarn K 24,—, halbjährig K 12,—; für Deutschland M 21,—, resp. M 10,50. Reklamationen, wenn unversiegelt portofrei, können nur 14 Tage nach Expedition der jeweiligen Nummer berücksichtigt werden.

INHALT: Chemisch-analytische Studien über den Salinenbetrieb. — Über die Zugutmachung stark schlammbildender und im Nebengestein äußerst fein eingesprengter Gold-Selen-Silbererze (Schluss). — Einiges über Gas-Schweiß- und Wärmeföfen. — Rohpetroleum als Heizmaterial bei metallurgischen Verfahren. — Das Yukon-Territorium. — Notizen. — Literatur. Amtliches. — Ankündigungen.

## Chemisch-analytische Studien über den Salinenbetrieb.

Von Leopold Schneider, k. k. Bergrat am k. k. General-Proberamt.

### I.

In bezug auf die Verbindungsverhältnisse der elementaren Bestandteile der Salze in ihren Lösungen gehen die Anschauungen der Chemiker weit auseinander. Dementsprechend differieren auch die Angaben der Untersuchungsresultate von Salinenprodukten derart, dass häufig eine vergleichende Betrachtung erschwert oder ganz unmöglich gemacht wird. Es ist dies ein Übelstand, der nur behoben werden kann, wenn jede willkürliche Kombination bei der Berechnung der Verbindungen ausgeschlossen wird und nur jene Resultate Aufnahme finden, welche mit chemisch-analytisch gefundenen Belegen erhärtet werden können. Die chemisch-analytischen Wege zur Lösung dieser Frage wurden in früheren Jahren überhaupt nicht gesucht; sehr richtig bemerkt C. v. Balzberg<sup>1)</sup>, dass eine bis nun sehr vernachlässigte Seite des Salinenbetriebes die Chemie ist. In neuerer Zeit schweigt die Literatur über diesen Zweig des Wissens. Zur Verzögerung der Erforschung dieser Aufgaben tragen auch manches die widersprechenden und ungeklärten hypothetischen Anschauungen der letzten Jahre über das Wesen der Salzlösungen bei. Die Beantwortung dieser Fragen ist jedoch für den Salinisten von Wichtigkeit und praktischer Bedeutung.

#### a) Die Verbindungen des Kalziums.

Nur in bezug auf die Verbindungen des Kalziums sind die Anschauungen wenig widersprechend. Das

Kalzium nimmt man allgemein als Kalziumsulfat in Lösung an, sobald die gefundene Schwefelsäure für die Bindung des Elementes ausreicht. Der geringen Löslichkeit des Sulfates entsprechend, ist es nur in untergeordneter Menge vorhanden und scheidet sich beim Verdunsten der Lösungen als Gips aus. Mit der zunehmenden Menge der übrigen Sulfate wird dessen Löslichkeit geringer. In derartigen Laugen findet man nur mehr Spuren davon. Man erblickt hierin die charakteristische Eigenschaft der Schwerlöslichkeit des Kalziumsulfates und schließt daraus, dass Kalzium in Solen, Mutterlaugen und den daraus gewonnenen Salzen als Sulfat vorhanden ist. Das Kalzium findet sich im Salzgebirge, aus welchem die Solen erzeugt werden, zum größten Teile als Anhydrit. Anhydrit hat die Eigenschaft, beim Auflösen in Wasser übersättigte Lösungen zu bilden. Der übersättigte Zustand einer Salzlösung dauert um so länger, je größer die Basizität der Säure und die Wertigkeit der Metalle ist. Rasch scheidet sich z. B. Chlorkalium aus, Kalziumsulfat bleibt Monate aus.<sup>2)</sup> Selbstverständlich geben solche Solen in den Röhrenleitungen beim Verdunsten und zu Beginn des Versiedens reichliche Gipsabscheidungen. Mit Zunahme der schwefelsäurehaltigen Nebensalze wird die Löslichkeit des Kalziumsulfates verringert. Bei einem Gehalte von

zirka  $2\frac{0}{100}$  SO<sub>4</sub><sup>3)</sup> findet man nur mehr  $0,03\frac{0}{100}$  Ca,  
bei  $3\frac{0}{100}$  SO<sub>4</sub> " " " "  $0,015\frac{0}{100}$  Ca,

<sup>1)</sup> „Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw.“, 1886. S. 813.

<sup>2)</sup> van t'Hoff, Vorträge zur Bildung der natürlichen Salzlagern.

bei 4% SO<sub>4</sub> findet man nur mehr 0,005% Ca in Solen und Mutterlaugen. Die Annahme, dass Kalzium als Sulfat in den Salzlösungen vorhanden ist, findet auch ihre Bestätigung, wenn man derartige Lösungen mit Weingeist schüttelt. Es fällt hierdurch sämtliches Kalzium als Gips heraus. Anders verhalten sich jedoch Solen mit geringem Schwefelsäuregehalt. Auch hier scheidet sich beim Verdunsten Gips ab, der Gehalt an Kalzium nimmt jedoch in der Mutterlauge zu. Schüttelt man diese Mutterlaugen mit Weingeist, so bleibt CaCl<sub>2</sub> in Lösung. Diese Erscheinung tritt aber auch bei Solen ein, deren Schwefelsäuregehalt hinreichen würde, um alles Kalzium als Sulfat zu binden, welche jedoch keinen oder nur einen sehr geringen Überschuss davon besitzen. Löst man Gips gleichzeitig mit den Chloriden der Alkalien, so setzt sich ein kleinerer Teil des Sulfates um und es entsteht die entsprechende Menge Kalziumchlorid.

A. Drei Steinsalzproben aus Kaczyka in Galizien enthielten: a) 0,483%, b) 1,068%, c) 3,975% Kalziumsulfat und sonst keine anderen Sulfate. Die drei Proben wurden feinst verrieben und mit Alkohol extrahiert. Hierdurch ging kein Kalzium in Lösung. Laugt man jedoch diese drei Steinsalzproben mit Wasser aus und schüttelt die Lauge mit der zehnfachen Menge Weingeist, so bleibt in der Lösung eine merkliche Menge Kalziumchlorid.

B. Grünes Mahlsalz aus Bochnia enthielt: 97,7% NaCl, 0,04% MgCl<sub>2</sub>, 0,98% CaSO<sub>4</sub>, 0,1% H<sub>2</sub>O und 1,138% Unlösliches. Beim Verreiben des Salzes mit Weingeist geht keine Spur mit Kalziumchlorid in Lösung. Nach dem Kochen mit Wasser und Eindampfen der wässrigen Lösung auf ein geringes Volumen wurden jedoch 0,2% Kalziumchlorid in der Lösung gefunden.

C. Drei Solen aus dem Salinenwerke Hall in Tirol enthielten:

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
SO <sub>4</sub>	0,341%	0,332%	0,299%
Ca	0,122%	0,123%	0,131%

Obwohl in den ersten zwei Solen ein geringer Überschuss von SO<sub>4</sub> vorhanden ist, um alles Kalzium als Sulfat zu binden, wurde dennoch durch Schütteln mit der zehnfachen Menge Weingeist ein geringer Gehalt von Kalziumchlorid in den Solen nachgewiesen, und zwar:

	No. 1	No. 2	No. 3
CaCl <sub>2</sub>	0,069%	0,102%	0,12%

D. D. H. Warth<sup>4)</sup> erhielt beim Eindampfen einer gesättigten Lösung von NaCl, welche kalt mit gepulvertem Gips geschüttelt worden war, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hältiges Kochsalz und Mutterlauge, welche 0,4% CaCl<sub>2</sub> enthielt.

Da CaCl<sub>2</sub> im Salzgebirge nicht vorkommt, so ist dieses Chlorid in den Solen zweiter Klasse erst durch den Auslaugeprozess aus solchen Bergkernen entstanden, welche außer Kalziumsulfat keine oder nur sehr wenig

andere Sulfate enthalten. Bergkerne, welche außer Kalziumsulfat nicht mindestens 0,1% andere Sulfate enthalten, geben durch Auslaugung CaCl<sub>2</sub>haltige Solen. Die in Galizien und in der Bukowina vorkommenden Bergkerne enthalten in den meisten Fällen außer Chlor-natrium nur Anhydrit oder Gips und wenig unlösliche Verunreinigungen; dementsprechend sind die hieraus erzeugten künstlichen Solen kalziumchloridhaltig.

### b) Die Verbindungen des Magnesiums und der Alkalien in Solen und Mutterlaugen.

Schwieriger ist die Beantwortung der Frage nach den Verbindungen der Elemente Magnesium, Kalium und Natrium. Die analytische Bestimmung der Chloride und Sulfate dieser Elemente wurde auf folgende Art ausgeführt: 5 cm<sup>3</sup> Lösung wurden mit 100 cm<sup>3</sup> 95%igem Weingeist geschüttelt, der ausgeschiedene Kristallniederschlag abfiltriert, mit Weingeist gewaschen, in verdünnter warmer Salzsäure wieder gelöst und darin das Magnesium bestimmt, welches als Sulfat gefällt wurde. Im Filtrate, welches das Kaliumchlorid gelöst enthält, wurde das Kalium auf bekannte Art mittels Platinchlorids bestimmt. Aus der Gesamtanalyse der elementaren Bestandteile, der Menge des Magnesiums als Sulfat und des Kaliums als Chlorid lassen sich die übrigen Chloride und Sulfate der drei Elemente berechnen.

Für die Beurteilung dieser analytischen Bestimmungsmethode sind folgende Tatsachen von Wichtigkeit: Durch die Mischung der Laugen mit der zehnfachen Menge starken Weingeistes werden die Sulfate gefällt und da die zur Untersuchung gelangenden Salzlösungen reich an NaCl sind, so fällt auch ein Teil des NaCl mit. MgCl<sub>2</sub> ist in Weingeist leicht löslich, bleibt somit in Lösung. Das Filtrierpapier, auf welchem die Sulfate gesammelt werden, hält jedoch geringe Mengen MgCl<sub>2</sub> durch Absorption hartnäckig zurück, welche durch Weingeist nicht vollständig herausgewaschen werden. Hierdurch entsteht ein Fehler, welcher im Maximum bis 0,02% Mg als Chlorid betragen kann.

Das in manchen Mutterlaugen gelöste basische Magnesiumkarbonat geht größtenteils in die weingeistige Lösung. Bei basisch reagierenden Mutterlaugen reagiert dementsprechend auch das Filtrat nach dem Schütteln mit Weingeist basisch. KCl ist in den meisten Solen und Mutterlaugen nur in so geringer Menge vorhanden, dass es bei den obengenannten Mischungsverhältnissen seiner ganzen Menge nach in Lösung bleibt.

Bei kaliumreichen Laugen mischt man 2 cm<sup>3</sup> Lauge mit 200 cm<sup>3</sup> Weingeist und bestimmt im Filtrate das KCl. Maßgebend für die Auswahl des Mischungsverhältnisses ist die nachfolgend angeführte Löslichkeit der hier in Betracht kommenden Chloride.

100 cm<sup>3</sup> einer Mischung von 1 Teil Wasser und 10 Teilen 95%igem Weingeist lösen:

- a) 0,9 g NaCl,
- b)  $\left\{ \begin{array}{l} 0,87 \text{ g NaCl,} \\ 0,23 \text{ g KCl.} \end{array} \right.$

<sup>3)</sup> Ich benütze, einem Vorschlage von t'Hoffs entsprechend, die Formel SO<sub>4</sub> als elementaren Bestandteil, weil der Gebrauch dieser Formel die Berechnung der Salze bedeutend vereinfacht.

<sup>4)</sup> Führer, „Salzbergbau und Salinenkunde“, S. 1026.

Bei Gegenwart von 1 g MgCl<sub>2</sub> lösen 100 cm<sup>3</sup> des obigen Gemisches:

- a) 0,66 g NaCl,
- b)  $\left\{ \begin{array}{l} 0,59 \text{ g NaCl,} \\ 0,15 \text{ g KCl.} \end{array} \right.$

Verdünt man Solen oder Mutterlaugen, welche Magnesiumsulfat enthalten, mit Wasser und fällt aus diesen verdünnten Lösungen die Sulfate, so erhält man andere Verbindungsverhältnisse der genannten drei Elemente.

**Beispiele über die Fällung der Sulfate aus konzentrierten und aus verdünnten Mutterlaugen.**

Mutterlaugen von der Meer- salzgewinnung.	Mischungsverhältnis			gefunden	
	Mutter- laugen	Wasser	95%iger Wein- geist	Mg als Sulfat	K als Sulfat
	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>	%	%
<b>Elementare Bestandteile</b>					
<b>A</b>					
SO <sub>4</sub> 5,32% <sub>0</sub> , Cl 15,28% <sub>0</sub>	5	—	80	0,73	0,81
Mg 4,84% <sub>0</sub> , K 1,1% <sub>0</sub>	5	5	100	0,78	0,81
Na 2,74% <sub>0</sub>	5	10	150	0,99	0,73
	5	45	500	1,26	0,38
<b>B</b>					
SO <sub>4</sub> 4,21% <sub>0</sub> , Cl 15,63% <sub>0</sub>	5	—	100	0,55	0,64
Mg 4,64% <sub>0</sub> , K 1,04% <sub>0</sub>	5	10	150	0,56	0,63
Na 2,86% <sub>0</sub>	5	20	250	0,63	0,62
	5	45	500	0,99	0,02
<b>C</b>					
SO <sub>4</sub> 5,24% <sub>0</sub> , Cl 14,45% <sub>0</sub>	2	—	100	0,11	} nicht be- stimmt
Mg 3,80% <sub>0</sub> , K 0,99% <sub>0</sub>	5	20	250	0,11	
Na 4,17% <sub>0</sub>	5	95	1000	0,23	
<b>Von der Sudsalzgewinnung.</b>					
<b>D</b>					
SO <sub>4</sub> 3,54% <sub>0</sub> , Cl 14,84% <sub>0</sub>	5	—	100	0,02	} nicht be- stimmt
Mg 0,73% <sub>0</sub> , K 1,61% <sub>0</sub>	5	45	500	0,04	
Na 9,03% <sub>0</sub>	2	—	100	0,3	
	2	18	200	0,18	
<b>E</b>					
SO <sub>4</sub> 4,56% <sub>0</sub> , Cl 14,61% <sub>0</sub>	5	—	100	0,08	} nicht be- stimmt
Mg 1,06% <sub>0</sub> , K 2,35% <sub>0</sub>	5	10	150	0,08	
Na 8,31% <sub>0</sub>	5	20	250	0,12	
	5	45	500	0,14	
	2	—	200	1,35	
	2	—	400	1,35	
	2	4	60	1,25	
	2	38	400	0,89	

Man ersieht aus obigen Versuchen, dass bei mäßiger Verdünnung der gesättigten Lösungen die Unterschiede in den gefundenen Sulfatmengen gering sind. Bei stärkerer Verdünnung wird die Menge des Magnesiumsulfates vermehrt, die Sulfatmenge der Alkalien vermindert. Die vermehrte Menge des Magnesiumsulfates steht jedoch in einem bestimmten Verhältnisse zu der ursprünglichen Menge. Ist nur wenig in gesättigter Lösung, so wird auch in der verdünnten Lösung nur wenig gefunden. In NaCl-reichen und MgCl<sub>2</sub>-armen Laugen, in welchen in konzentriertem Zustande kein Magnesiumsulfat nachgewiesen werden konnte, wurde auch nach dem Verdünnen keines gefunden.

**c) Wechselersetzungen der Chloride und Sulfate des Magnesiums und der Alkalien in ihren Lösungen.**

Vermischt man die wässrigen Lösungen von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + MgCl<sub>2</sub> oder von NaCl + MgSO<sub>4</sub>, so tritt eine Wechselersetzung ein. Die hierbei entstehenden Lösungen enthalten NaCl + MgCl<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + MgSO<sub>4</sub> in wechselnder Menge, je nach der Konzentration und dem Mengenverhältnis der einzelnen Bestandteile. Diese Tatsachen werden durch nachstehende Beispiele erläutert:

1. Vermischt man eine gesättigte Lösung von MgCl<sub>2</sub> mit einer gesättigten Lösung von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so scheiden sich beim Verdunsten würfelförmige Kristalle von NaCl neben Kristallen von MgSO<sub>4</sub> + 7aq aus. Diese Erscheinung hat zur Annahme geführt, dass die Umsetzung von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + MgCl<sub>2</sub> = MgSO<sub>4</sub> + NaCl nur in dieser Richtung stattfindet, weshalb auch allgemein die Berechnung der Salze in Salzlösungen durch Kombination der Elemente in diesem Sinne vorgenommen wird. Wie aus den nachfolgenden Beispielen zu ersehen ist, geht aber die Umsetzung bei geänderten Mengenverhältnissen auch in umgekehrter Richtung vor sich.

2. Verreibt man ein Salzgemenge von NaCl + MgSO<sub>4</sub> mit zur Lösung unzureichender Wassermenge, so erhält man eine MgCl<sub>2</sub>-reiche Lauge nach der Umsetzungs-gleichung NaCl + MgSO<sub>4</sub> = MgCl<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

3. Löst man in 10 cm<sup>3</sup> Wasser 2g NaCl und 0,5g MgSO<sub>4</sub> + 7aq und schüttelt die Lösung mit der zehnfachen Menge Weingeist, so fällt ein kristallinischer Niederschlag von Chlornatrium und Natriumsulfat aus und in der Lösung findet man MgCl<sub>2</sub>.

4. Endlich wurde eine gesättigte Lösung von NaCl mit geringer Menge gesättigter Lösung von MgCl<sub>2</sub> vermischt und dieses Gemisch mit Kristallen von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10aq verrieben und damit 24<sup>h</sup> stehen gelassen. Die Analyse der elementaren Bestandteile ergab:

SO<sub>4</sub> 4,19%<sub>0</sub>, Cl 13,89, Na 8,48, Mg 1,35, OH<sub>2</sub> 72,09.

Der vorerwähnten, derzeit üblichen Berechnungsweise entsprechend, würde die chemische Zusammensetzung dieser Salzlösung folgende sein:

NaCl 21,53%<sub>0</sub>, MgCl<sub>2</sub> 1,13%<sub>0</sub>, MgSO<sub>4</sub> 5,25%<sub>0</sub>, OH<sub>2</sub> 72,09%<sub>0</sub>.

Beim Verdunsten der Salzlösung scheiden sich jedoch nach 48<sup>h</sup> bei 12° C neben würfelförmigen Kristallen des NaCl auch große Kristalle von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10aq aus. Die chemische Analyse der Salzverbindungen durch die Trennung der Sulfate und Chloride mittels Weingeists ergab folgende Zusammensetzung der Salze in der Lösung:

NaCl 16,63%<sub>0</sub>, MgCl<sub>2</sub> 5,12%<sub>0</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5,96%<sub>0</sub>, MgSO<sub>4</sub> 0,2%<sub>0</sub>, und H<sub>2</sub>O 72,09%<sub>0</sub>, somit eine wesentlich andere Zusammensetzung als die nach der derzeit üblichen Berechnungsweise gefundene. Ebenso wie die Chloride und Sulfate des Natriums und Magnesiums verhalten sich auch die Chloride und Sulfate des Kaliums und Magnesiums. In welcher Art sich die Chloride und Sulfate des Natriums und Kaliums umsetzen, geht aus folgenden Versuchen hervor:

**Versuche über die Umsetzung der Chloride und Sulfate des Natriums und Kaliums in wässrigen Lösungen.**

	Gehalt der Lösung in Prozenten				
	NaCl	KCl	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Summe
1. Die vier Salze NaCl + KCl + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> wurden mit kochend heißem Wasser digeriert, u. zw. in solchen Mengenverhältnissen, dass jedes Salz im Überschusse vorhanden blieb. Nach 48stündigem Stehen und häufigem Schütteln der erkalteten Lösung mit den überschüssigen Salzen war in Lösung verblieben . . . . .	20,3	8,16	2,04	0,76	31,26
2. Eine gesättigte Lösung von KCl wurde mit gepulvertem Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> verrieben und sodann einen Monat lang im offenen Becherglase stehen gelassen. Es waren reichliche Mengen Chloride und Sulfate auskristallisiert. — Die Mutterlauge enthielt . . . . .	19,34	9,2	2,16	0,6	31,3
3. Eine gesättigte Lösung von NaCl wurde mit gepulvertem K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> verrieben und einen Monat lang im offenen Becherglase verdunsten gelassen. — Die Mutterlauge enthielt . . . . .	21,31	6,54	4,13		31,98
4. 40 g NaCl und 25 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> wurden in 100 cm <sup>3</sup> Wasser verrieben und zehn Tage im offenen Becherglase zur teilweisen Verdunstung stehen gelassen. — Die Mutterlauge enthielt . . . . .	21,7	5,4	3,5	1,2	31,8
5. 40 g KCl und 80 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 aq wurden in 100 cm <sup>3</sup> Wasser verrieben und einen Monat im offenen Becherglase zur teilweisen Verdunstung stehen gelassen. — Die Mutterlauge enthielt . . . . .	20,5	7,93	3,07		31,5

Wie aus den Versuchen zu ersehen ist, gelangt die Wechselersetzung bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach einem Monat noch nicht zum Endpunkte. Das zu Beginn der Reaktion in größerer Menge in Lösung befindliche Salz ist auch nach dieser Zeit noch in größerer Menge in Lösung, als dem endgültigen Lösungsverhältnisse, wie es in Versuch Nr. 1 gefunden wurde, entspricht. Sind Kaliumsalze bei der Auflösung nicht im Überschusse vorhanden, so setzt sich das Kaliumsulfat mit NaCl gesättigter Lösung vollständig um. Man findet nur KCl in der Lösung. 50 cm<sup>3</sup> gesättigter Lösung von NaCl wurde mit 2 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gekocht und erkalten gelassen. Die Lösung enthielt NaCl 23,0<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, KCl 2,9<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,58<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Spuren. Beim Vermischen der Chloride und

Sulfate der Metalle K, Na und Mg mit zur vollständigen Lösung unzureichenden Wassermengen gehen, der größeren Löslichkeit der Chloride entsprechend, diese in größerer Menge in Lösung. Die in Lösung befindlichen Chloride sind maßgebend für die Bildung der Sulfate, d. h. es entstehen jene Mengen Sulfat durch Wechselersetzung, welche bei Gegenwart der Chloride löslich sind. Zum Beispiel: In gesättigter MgCl<sub>2</sub>-Lösung hat nur MgSO<sub>4</sub> eine geringe Löslichkeit. Die Sulfate des Na und K sind darin unlöslich. Kocht man daher eine gesättigte Lösung von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Zugabe von kristallisiertem MgCl<sub>2</sub> + 7 aq im Überschusse, so wird sämtliches Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus der Lösung verdrängt. Es verbleibt eine Lösung von folgender Zusammensetzung: MgCl<sub>2</sub> 33,44<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, NaCl 0,3<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, MgSO<sub>4</sub> 2,47<sup>0</sup>/<sub>0</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0. Ist jedoch die Lösung an MgCl<sub>2</sub> nicht gesättigt, so bleibt auch Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Lösung. 30 cm<sup>3</sup> gesättigter NaCl-Lösung und 30 cm<sup>3</sup> gesättigter Lösung von MgCl<sub>2</sub> wurden mit 10 g MgSO<sub>4</sub> gekocht. Nach dem Erkalten war eine reichliche Ausscheidung von NaCl und des Sulfates von Magnesium und Natrium zu beobachten.

Die Lösung war somit an den drei genannten Salzen gesättigt, in MgCl<sub>2</sub> jedoch nicht. Sie enthielt MgCl<sub>2</sub> 19,8<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, NaCl 2,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, MgSO<sub>4</sub> 2,9<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,66<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Ferner wurden die Chloride von Na, K und Mg, sowie deren Sulfate gleichzeitig mit kochend heissem Wasser digeriert. Die Menge der Salze wurde so gewählt, dass nach dem Erkalten sämtliche sechs Salze im Überschusse vorhanden waren. Nach 24 Stunden wurde abfiltriert. Die erkaltete Lösung enthielt:

MgCl <sub>2</sub>	32,41 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
NaCl	0,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
KCl	0,16 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
MgSO <sub>4</sub>	3,38 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Spuren und
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Spuren
	36,25 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Endlich wurde ein Gemisch der gesättigten Lösungen von MgCl<sub>2</sub>, KCl, NaCl und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sieben Monate lang im offenen Becherglase verdunsten gelassen. Nach Ausscheidung reichlicher Salzmengen verblieb eine Mutterlauge, welche bei 12° C. 1,355 Dichte hatte und folgende Salze enthielt:

MgCl <sub>2</sub>	33,21 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
NaCl	0,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
KCl	0,09 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
MgSO <sub>4</sub>	2,57 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
	36,07 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Es ist somit zu ersehen, dass für die Umsetzung der Chloride und Sulfate in gesättigten Lösungen das Maß der Löslichkeit zugleich das Maß für den chemischen Umsatz ist. Ändern sich die Lösungsbedingungen in einem Lösungsgemische von Chloriden und Sulfaten, so tritt in manchen Fällen chemische Umsetzung ein. Dies gilt besonders von Salzlösungen, aus welchen durch all-

mähliche Verdunstung Salzausscheidungen stattfinden. Die durch die Ausscheidung einzelner Salze entstandenen veränderten Massenverhältnisse der elementaren Bestandteile verändern auch die chemische Zusammensetzung. Zum Beispiel: Solen, welche zur Salzgewinnung dienen, sind gesättigt an NaCl, sie enthalten überdies Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und MgCl<sub>2</sub>. Durch die Verdunstung oder Verdampfung beim Siedeprozess tritt eine Ausscheidung von NaCl und eine Anreicherung der Nebensalze, somit eine Veränderung in den Mengenverhältnissen der elementaren Bestandteile ein. Durch die Zunahme an MgCl<sub>2</sub>,

tritt eine allmähliche Umsetzung nach der Gleichung Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + MgCl<sub>2</sub> = MgSO<sub>4</sub> + NaCl ein. Die Lösung wird an Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht weiter angereichert, dieses Sulfat gelangt auch nicht zum Auskristallisieren, sondern verschwindet allmählich und schließlich gelangt neben NaCl MgSO<sub>4</sub> + 7 aq bei gewöhnlicher Temperatur zur Ausscheidung.

Der allmähliche Fortschritt in der Umsetzung zwischen Chloriden und Sulfaten ist in der folgenden Tabelle der Analysenresultate von Solen und Mutterlaugen ersichtlich.

**Analysen von Solen und Mutterlaugen.**

Salze der Lösungen bestimmt durch Trennung der Chloride und Sulfate mittels Weingeist	Solen von der Meersalzgewinnung								Mutterlaugen von der Meersalzgewinnung								Mutterlauge, welche nicht weiter mehr verdunstet	Sole aus dem Sudsalzbetriebe	Mutterlaugen aus dem Sudsalzbetriebe		
	direkt aus Meerwasser erzeugt				unter Beimengung von Mutterlauge erzeugt				Vom Ende der Campagne										am 4. Sudtage	am 8. Sudtage	am 13. Sudtage
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16			17	18	19
G e h a l t i n P r o z e n t e n																					
NaCl	13,108	16,446	16,693	14,004	10,537	12,972	11,188	9,528	8,543	8,459	7,764	5,708	4,861	5,018	0,2	22,84	20,21	19,06	17,77		
KCl	0,391	0,495	0,800	0,615	0,553	0,945	0,804	0,587	0,591	0,387	0,603	0,718	0,564	0,657	0,09	0,95	2,19	2,50	2,15		
MgCl <sub>2</sub>	3,113	4,852	5,634	6,178	7,350	7,902	8,516	8,450	11,855	11,938	12,716	15,895	16,218	16,356	33,21	1,02	2,35	2,82	3,79		
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,484	2,468	3,347	3,278	4,055	4,163	3,762	3,547	3,247	3,840	3,439	1,875	2,554	2,615	Spur	2,02	4,10	4,68	4,09		
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	—	0,296	0,346	1,202	1,011	1,492	1,481	1,800	1,342	Spur	—	0,11	0,67	2,72		
MgSO <sub>4</sub>	—	—	—	—	Spur	Spur	0,693	1,142	3,235	2,818	2,619	2,670	3,267	2,739	2,57	—	—	Spur	0,38		

Anmerkung: Aus den Mutterlaugen Nr. 12, 13 und 14 hatten sich neben NaCl auch Kristalle von MgSO<sub>4</sub> + 7 aq ausgeschieden.

Für die Beurteilung der Salzlösungen, welche infolge teilweiser Verdunstung und Ausscheidung von Salzen ihre Zusammensetzung ändern, ist ferner zu beachten, dass chemische Umsetzungen, welche in konzentrierten Lösungen vor sich gehen, nur sehr langsam das endgültige Lösungsverhältnis erreichen. In jedem Stadium der Verdunstung wird daher das bis über die Grenze seiner Löslichkeit angereicherte Salz zum Teile id übersättigter Lösung verbleiben und dadurch die Wechselerzersetzung verzögern. Durch Erwärmen wird der chemische Umsatz beschleunigt. Für die Beurteilung der chemischen Zusammensetzung von Lösungsgemischen

der Chloride und Sulfate ist somit nicht nur der verschiedene Verwandtschaftsgrad zwischen ihren ungleichartigen Teilen, sondern auch das Massenverhältnis der vorhandenen elementaren Bestandteile, die Konzentration der Lösung, ferner die Temperatur und endlich die Zeit, welche seit Beginn der Umsetzung verflossen ist, maßgebend. Man kann daher nicht aus den elementaren Bestandteilen einer Lösung von derartigen Salzgemischen durch bloße Kombination die in Lösung befindlichen Salze berechnen, sondern wird in jedem Falle eine Bestimmung der einzelnen Salze vorzunehmen haben.

(Fortsetzung folgt.)

**Über die Zugutmachung stark schlammbildender und im Nebengestein äußerst fein eingesprengter Gold-Selen-Silbererze.**

Von **M. Merz**, diplom. Ingenieur.

(Schluss von S. 88.)

Zur übersichtlichen Darstellung sei umstehend ein kurzes Schema beigefügt, welches die Hauptphasen des Umänderungsvorschlages aufweist. Für eine Neuanlage wäre es zweckmäßiger, an die Stelle des Pöchwerkes eine Walzenquetsche und eventuell noch eine Nasskugelmühle mit Sieb Nr. 100 zu nehmen und die Kupferplatten erst für die Sande aus der Griesmühle anzuwenden. Eine Verarbeitung der Sand- und Schlammrückstände würde in Wegfall kommen. Sollte es sich zeigen, dass die Sandrückstände nach dem Vermahlen in der Spezialgriesmühle neue Schliche aufweisen, so wird es sich empfehlen, diese feinen Sande nochmals zu konzentrieren.

Das Charakteristische bei dieser Methode zur Zugutmachung des vorliegenden selenhaltigen, stark schlammbildenden Gold-Silbererzes ist:

1. Nasse Aufbereitung.
  2. Zerkleinerung des gesamten Erzes zu Schlamm.
  3. Konzentration und Amalgamation, um ärmere Chargen und reinere Laugen zu erhalten.
  4. Behandlung durch Dekantationsverfahren.
  5. Gewinnung von Selen.
  6. Verarbeitung von Sand- und Schlammrückständen.
  7. Hohe Silberextraktion.
- Soviel bekannt, ist ein solches Verfahren an anderen

Habitus nach den gleichnamigen Salzen des Radiums ähnlich; sie sind weiß, aber ihre Farbe übergeht mit der Zeit ins Gelbe und mitunter ins Violette.

Auch vom chemischen Standpunkte sind die Radiumsalze bezüglich ihrer Eigenschaften mit den entsprechenden Salzen des Bariums vergleichbar. Die Ausnahme bilden Chlorid und Bromid des Radiums rücksichtlich ihrer Löslichkeit im Wasser, in dem sie weniger als die gleichen Salze des Bariums löslich sind. Dieser wichtige Unter-

schied in den Eigenschaften ermöglicht aber die früher angeführte Methode (der Kristallisation) der Abscheidung des Radiums von Barium.

Giesel hat beim Chlorradium sowohl im festen Zustande als auch in Lösung eine kontinuierliche Entwicklung von Wasserstoff konstatiert. Ebenso hat er beim Aufmachen eines Fläschchens, in welchem Chlorradium längere Zeit aufbewahrt wurde, einen starken Chlorgeruch wahrgenommen.  
G. Kroupa.

## Chemisch-analytische Studien über den Salinenbetrieb.

Von Leopold Schneider, k. k. Bergrat am k. k. General-Proberamt.

(Fortsetzung von S. 99.)

### d) Die chemische Zusammensetzung der Salze des Meeres.

Der Salzgehalt des von verschiedenen Orten des Meeres entnommenen Wassers zeigt bekanntlich keine großen Schwankungen. Durch Zuflüsse von Süßwasser in der Nähe der Ufer wird der Salzgehalt verringert, durch starke Wasserverdunstung an heißen Küstenstrichen oder geschlossenen Meeresbecken vermehrt, das Verhältnis der gelösten Salze zueinander bleibt gleichwohl nahezu konstant. Der durchschnittliche Gehalt des Meerwassers ist, übereinstimmenden Untersuchungen entsprechend, an seinen elementaren Bestandteilen beiläufig folgender:

Cl . . . . .	2,1	%
Br . . . . .	0,006	%
SO <sub>4</sub> . . . . .	0,24	%
Na . . . . .	1,1	%
K . . . . .	0,03	%
Mg . . . . .	0,14	%
Ca . . . . .	0,04	%

Über die Art der Bindung dieser elementaren Bestandteile weisen die Angaben älterer Untersuchungen bedeutende Unterschiede auf.

Das Kalzium nimmt man allgemein als Kalziumsulfat in Lösung an. Der geringen Löslichkeit entsprechend, ist es nur in untergeordneter Menge vorhanden und scheidet sich beim Verdunsten des Meerwassers als Gips aus. In bezug auf die Bindungen der übrigen Elemente gehen die Anschauungen der Chemiker weit auseinander. In Analysen, welche aus älterer Zeit herrühren, findet man drei verschiedene Regeln für die Berechnung der Verbindungen in Salzlösungen und Meerwasser in Anwendung. Fresenius bindet, der damaligen Anschauung über die Größe der Wahlverwandtschaften entsprechend, die Schwefelsäure nach Sättigung des Kalziums an Kalium und den Rest an Magnesium. Nach der sogenannten Magnesiumchlorid-Regel von Böckmann hingegen wird dieser Rest an Natrium gebunden angenommen. Seiner Ansicht nach ist Magnesium in Salzlösungen stets nur als Magnesiumchlorid enthalten.

Die französischen Salinisten endlich berechnen das Magnesium als zur Hälfte an Schwefelsäure und zur anderen Hälfte an Chlor gebunden. Man nennt diesen

Vorgang „die Halbierungsregel der französischen Salinisten“. Alle drei Berechnungsarten sind auf willkürliche Annahmen gegründet und nur die letzte ist einigermaßen den Beobachtungen im Salinenbetriebe angepasst. Um die chemische Zusammensetzung der Salze in Lösungen zu finden, haben ferner J. und S. Wiernik<sup>1)</sup> vorgeschlagen, die Lösungen einzudampfen und im Rückstande das Magnesiumchlorid mit Alkohol auszuziehen. Durch das Eindampfen tritt jedoch eine Veränderung der Verbindungen ein und der Eindampfrückstand enthält andere Verbindungen als die Lösung. Endlich wurde noch aus der Zusammensetzung der Salze, welche sich beim allmählichen Verdunsten des Meerwassers der Reihe nach ausscheiden, auf ihr gleichzeitiges Vorhandensein im Meerwasser geschlossen. Lässt man Meerwasser verdunsten, so scheiden sich die Salze in der schon von Usiglio<sup>2)</sup> im Jahre 1849 festgestellten Reihenfolge ab. Hierbei scheidet sich nach dem Kalziumsulfate und Chlor-natrium gegen Ende der Verdunstung Magnesiumsulfat ab, jedoch kein Natrium- oder Kalziumsulfat, weshalb angenommen wird, dass neben dem Kalziumsulfat nur noch Magnesiumsulfat, aber kein anderes Sulfat im Meerwasser enthalten ist. Dieser allgemein verbreiteten Anschauung entsprechend, wird derzeit bei der Berechnung der Meerwasseranalysen die mehr als dem Kalzium entsprechende Schwefelsäuremenge stets an Magnesium gebunden angenommen. Auch van t'Hoff schließt sich dieser Anschauung Usiglios an und nimmt dementsprechend im Meerwasser folgendes Verhältnis der Bestandteile mit Ausschluss der Kalksalze in Molekülen an<sup>3)</sup>: 100 NaCl, 2,2 KCl, 7,8 MgCl<sub>2</sub>, 3,8 MgSO<sub>4</sub>.

Es wurde schon früher gesagt, dass die Annahme, die beim Verdunsten von Salzlösungen sich allmählich ausscheidenden Salze seien auch ursprünglich in den verdünnten Lösungen enthalten, unrichtig ist, weil durch die allmähliche Verdunstung die Salze nicht gleichzeitig ausgeschieden werden. Vorerst scheidet sich Natriumchlorid in reichlicher Menge aus, die Nebensalze werden

<sup>1)</sup> „Zeitschrift für angew. Chemie“, 1893, S. 43. — Jahresber. in d. „Fortschr. i. d. Chemie“, 1893, S. 224.

<sup>2)</sup> „Monatshefte f. Chemie“, 1894, S. 535.

<sup>3)</sup> Acht Vorträge über physikalische Chemie, v. J. H. van t'Hoff, Braunschweig 1902.

angereichert und hierdurch wird das Massenverhältnis der elementaren Bestandteile zueinander und infolgedessen auch die Art ihrer chemischen Bindungen geändert. In welcher Art sich die Salzverbindungen bei Gegenwart derselben Elemente, aber verschiedenen Massenverhältnissen zueinander in konzentrierten Lösungen durch Wechselersetzungen ändern, ist aus der oben angeführten Tabelle über die Salze der Solen und Mutterlaugen ersichtlich.

Um die Salze des Meeres zu bestimmen, wurde von mir die schon angeführte Art der Fällung der Sulfate durch Schütteln mit der zehnfachen Menge Weingeist angewendet.

100 cm<sup>3</sup> Meerwasser wurden mit 1 l 95%igem

Weingeist geschüttelt, die ausgeschiedenen feinkristallinen Sulfate abfiltriert und so lange mit Weingeist gewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr zeigte. Der kristallinische Niederschlag bestand aus Kalziumsulfat und Natriumsulfat und enthielt weder Kalium- noch Magnesiumsulfat. Im Filtrate konnten nach dem Einengen nur Spuren von Schwefelsäure nachgewiesen werden. Zur Ergänzung der früher angeführten Versuche wurden schließlich noch mehrere Proben von Solen und Mutterlaugen aus der Meersalzgewinnung auf das zehnfache Volumen verdünnt und auf ihren Gehalt an Chloriden und Sulfaten durch Schütteln mit Weingeist geprüft. Die Summe der Salze der zehnfach verdünnten Laugen ist beiläufig der Salzmenge des Meerwassers entsprechend.

**Salzgehalt der Solen und Mutterlaugen im konzentrierten und dem auf das zehnfache Volumen verdünnten Zustande.**

Nach der Trennung der Chloride und Sulfate mittels Weingeist gefundene Salze:	Sole	Sole	Sole	Sole	Mutterlauge	Mutterlauge	
	direkt aus Meerwasser erzeugt	direkt aus Meerwasser erzeugt	mit Mutterlauge gemengt	mit Mutterlauge gemengt	Mutterlauge	Mutterlauge	
Gehalt in Prozenten in konzentriertem Zustande							
NaCl . . . . .	13,11	16,69	12,97	10,54	8,54	4,86	
KCl . . . . .	0,39	0,8	0,95	0,55	0,59	0,56	
MgCl <sub>2</sub> . . . . .	3,11	5,63	7,90	7,35	11,86	16,22	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	1,48	3,35	4,16	4,06	3,25	2,55	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	—	—	—	—	1,20	1,80	
MgSO <sub>4</sub> . . . . .	—	—	Spuren	Spuren	3,24	3,27	
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	0,3	0,07	0,06	0,17	Spuren	Spuren	
Gehalt in Prozenten in dem auf das zehnfache Volumen verdünnten Zustande							
NaCl . . . . .	1,49	2,00	1,71	1,39	1,37	0,84	2,48
KCl . . . . .	0,04	0,10	0,12	0,06	0,13	0,19	0,06
MgCl <sub>2</sub> . . . . .	0,35	0,66	0,81	0,74	1,16	1,73	0,54
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0,17	0,49	0,35	0,28	—	—	0,25
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	—	—	—	—	0,07	0,07	—
MgSO <sub>4</sub> . . . . .	—	Spuren	0,13	0,16	0,79	0,77	—
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	0,03	0,01	0,01	0,02	Spuren	Spuren	0,14
Summe . . . . .	2,08	3,16	3,13	2,65	3,52	3,60	3,47

Meerwasser von 3,5° B Dichte bei 20° C.

Wie aus diesen Versuchen zu ersehen ist, wird Magnesiumsulfat nur in jenen verdünnten Lösungen gefunden, welche durch Verdünnen von Mutterlaugen oder mit solchen vermischten Solen erzeugt wurden. In Solen, welche direkt aus dem Meerwasser erzeugt wurden, konnte auch nach der Verdünnung außer Kalziumsulfat nur Natriumsulfat, aber kein Kalium- oder Magnesiumsulfat nachgewiesen werden.

Dieser Umstand sowohl wie die oben angeführten Analysenresultate über die Zusammensetzung der Salze in Solen und Mutterlaugen, welche zeigen, dass im Verlaufe der Verdunstung eine der Anreicherung des Magnesiumchlorides proportionale Umsetzung von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + MgCl<sub>2</sub> = NaCl + MgSO<sub>4</sub> stattfindet, sprechen dafür, dass im Meerwasser kein Magnesiumsulfat, sondern nur die Sulfate Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und CaSO<sub>4</sub> enthalten sind — wie die Analyse durch Ausscheiden der Sulfate mittels Weingeist ergeben hat.

Die chemische Analyse ergibt demnach andere Resultate über die Zusammensetzung der Salze des Meeres,

als die in der Literatur angeführten, welche nach der derzeit allgemein verbreiteten Anschauung über die Zusammensetzung der Salze des Meeres berechnet wurden.

Die Zusammensetzung der Salze des Meeres und deren durchschnittliche Menge ist demnach folgende:

NaCl . . . . .	2,6 %
KCl . . . . .	0,06 %
MgCl <sub>2</sub> . . . . .	0,55 %
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0,25 %
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	0,14 %
Summe . . . . .	3,6 %

Hingegen jene nach der derzeit üblichen Berechnungsweise gefundene:

NaCl . . . . .	2,8 %
KCl . . . . .	0,06 %
MgCl <sub>2</sub> . . . . .	0,4 %
MgSO <sub>4</sub> . . . . .	0,2 %
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	0,14 %
Summe . . . . .	3,6 %

### e) Trennung der Chloride von den Sulfaten in festen Salzen.

Wie schon bei der Untersuchung des Steinsalzes zur Feststellung der Verbindungen des Kalziums erwähnt wurde, tritt in einem Gemisch von Kalziumsulfat und Chlornatrium bei Gegenwart von Wasser eine teilweise Umsetzung der beiden Salze ein, so dass aus der wässerigen Lösung durch Schütteln mit Weingeist Chlorkalzium in die Lösung übergeht. Ähnliche Umsetzungen treten zwischen den übrigen Chloriden und Sulfaten bei Zugabe von Wasser ein. Selbstverständlich vollzieht sich auch beim Feuchtwerden der Salze ein der Wassermenge entsprechender chemischer Prozess. Die Trennung der Chloride von den Sulfaten in festen Salzen soll daher weder mit wasserhaltigem Weingeist noch weniger nach vorhergegangener Auflösung in Wasser vorgenommen werden; die Trennung kann jedoch durch Verreiben der Salze mit absolutem Alkohol bewirkt werden. Aber selbst bei Anwendung von absolutem Alkohol soll die Operation ohne Unterbrechung ausgeführt werden, weil bei längerem Verweilen eine merkliche Umsetzung des Sulfats des Magnesiums und Kaliums mit Chlornatrium eintritt. Die Sulfate des Magnesiums, Kaliums, Natriums und Kalziums sind in absolutem Alkohol unlöslich. Die Chloride des Magnesiums und Kalziums sind darin leicht löslich. Das Kaliumchlorid ist schwer löslich, zum Zwecke der Trennung jedoch noch immerhin löslich genug, weil es in den meisten Fällen nur in geringer Menge vorkommt. Zur Trennung verreibt man das eingewogene

Salz vorerst für sich in der Glasreibscheibe auf das feinste, sodann mit einer gemessenen Menge absoluten Alkohols<sup>4)</sup> zirka 2 bis 3 Minuten, filtriert durch ein trockenes Filter und dampft einen aliquoten Teil des Filtrates ein für die Bestimmung des in Lösung gegangenen Magnesiums, Chlorids, Kaliumchlorids und eventuell Kalziumchlorids. — Für die Bestimmung des Magnesiumchlorids genügt in der Regel 5 g Salz mit 50 cm<sup>3</sup> absoluten Alkohols zu verreiben. Bei der Bestimmung des Kaliumchlorids muss auf seine geringe Löslichkeit bei der Einwage Rücksicht genommen werden. 100 cm<sup>3</sup> absoluten Alkohols lösen 0,066 g NaCl und 0,014 g KCl aus einem Gemische der beiden Chloride. Beispiele für die Bestimmung des Kaliums: A. Aus einem Gemisch von 1 g NaCl + 10 mg KCl konnten nach der angegebenen Trennungsmethode durch Verreiben mit 100 cm<sup>3</sup> absoluten Alkohols 9,5 mg KCl nachgewiesen werden. B. Aus einem Gemisch von 1 g NaCl + 10 mg K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ging, auf gleiche Weise behandelt, keine Spur Kalium in Lösung. Im Steinsalz und in den Sudsalzen ist das Kalium zum größten Teile als K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorhanden und der KCl-Gehalt gering, im Meersalze ist Kalium teils als Sulfat, teils als KCl enthalten, der Gesamtgehalt an Kalium ist jedoch gering und erreicht nur selten 0,1%. In diesen Fällen verreibt man 5 g Salz mit 100 cm<sup>3</sup> absoluten Alkohol, bei an KCl reicheren Salzen entsprechend weniger.

<sup>4)</sup> Der käufliche absolute Alkohol, welcher durchschnittlich 99,7% Alkohol enthält, genügt für die Analyse.

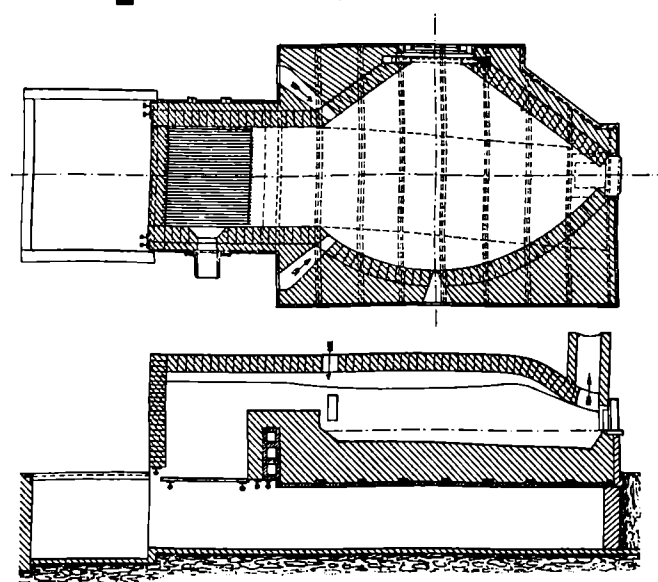
(Fortsetzung folgt.)

## Die englische Elektro-metallurgische Kompagnie Ltd., Leeds.

In dem neuen, großartigen Werke dieser Gesellschaft werden Kupferrohre nach Elmores patentiertem Verfahren erzeugt; zur Ausnützung des bei dieser Fabrikation fallenden Kupferschrottes ist eine Messinggießerei aufgeführt worden, in welcher daraus Walzmaterial zur Herstellung gezogener Messingrohre beabsichtigt wird, nach deren Inbetriebsetzung die monatliche Gesamterzeugung der Gesellschaftswerke sich auf 75 t Kupfer- und 25 t Messingrohre belaufen soll.

Die Werke besitzen eine Kraftstation und einen größeren Bau für Ausfälltröge, Ziehbänke, Sägen u. s. w., außerdem aber auch noch einen besonderen Aufbau für ein Kupferaffinierwerk, in welchem sich zwei Flammöfen, einer mit 10 t Fassungsraum und ein etwas kleinerer, befinden, von welchen einer wieder abgebrochen wird, um einem zweckmäßigeren, größeren, für Chargen à 20 t Platz zu schaffen. In diesen Öfen nimmt die Raffinierung einer Charge 24 Stunden in Anspruch bei Bedienung durch zwei Mann nachts und von sechs Mann bei Tag; die Chargen werden abends eingesetzt, nachts niedergeschmolzen und oxydiert, am Tage wird ihr Inhalt gepolt, vergossen und die Öfen werden dann neu be-

schickt. Sie sind gewöhnlicher Konstruktion (s. Fig.) und fest mit I Eisen verankert; ihre Roste bestehen aus



Raffinierofen der Elektro-metallurgischen Kompagnie Ltd. in Leeds.



Der Hochofenbetrieb war regelmäßig; es wurde mit mehr basischer Beschickung und niederem Satze gearbeitet, ein Nachteil, der durch den billigen Preis der Koks ausgeglichen wird. Die Qualität des erblasenen Roheisens war, wie die Analysen zeigen, tadellos und

ging der Hochofenbetrieb zur konstanten Verwendung von Braunkohlenkoks über, wodurch auch die Koksanstalt aus dem Versuchsstadium heraus in einen konstanten Betrieb versetzt wurde. Es ist dies jedenfalls ein bedeutender Erfolg auf dem Gebiete der Koksfabrikation.

## Chemisch-analytische Studien über den Salinenbetrieb.

Von **Leopold Schneider**, k. k. Bergrat am k. k. General-Proberamt.

(Fortsetzung von S. 112.)

### II.

Die Löslichkeit der Salze hängt ab: 1. von der Art des Salzes; 2. von der Temperatur und 3. vorübergehend von dem mechanischen Vorgange beim Auflösungsprozesse. Mit zunehmender Menge des aufgelösten Salzes vermindert sich die Beweglichkeit der Lösung. Lösungen, welche viel Salz enthalten, fließen ölig und adhären nicht mehr an den Glasgefäßen. Der geringen Beweglichkeit solcher Lösungen entsprechend, nähert sich die Auflösung der Salze bei gewöhnlicher Temperatur nur allmählich der vollständigen Sättigung. Die gesättigten Lösungen der hier hauptsächlich in Betracht kommenden Salze enthalten nach meinen Untersuchungen folgende Salz mengen:

Gelöste Salze	100 Gew.- Teile der gesättigten Lösung enthalten Gew.-Teile Salz	Tem- pe- ratur °C.	Gelöste Salze	100 Gew.- Teile der gesättigten Lösung enthalten Gew.-Teile Salz	Tem- pe- ratur °C.
NaCl	26,4	16	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11,09	15
KCl	25,2	18	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,4	22
{NaCl	20,81	19	{Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11,43	22
{KCl	10,42		{K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,94	
BaCl <sub>2</sub>	25,9	17	{Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,29	5
{NaCl	25,17	{K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,98		
{BaCl <sub>2</sub>	2,6	17	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25,21	23
{KCl	17,92		MgSO <sub>4</sub>	24,62	18
{BaCl <sub>2</sub>	13,34	17	{MgSO <sub>4</sub>	21,69	17
{NaCl	19,72		{Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,38	
{KCl	9,92	17	{MgSO <sub>4</sub>	18,27	17
{BaCl <sub>2</sub>	2,46		{K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,14	
LiCl	43,44	19	MgSO <sub>4</sub>	18,6	16
CaCl <sub>2</sub>	41,3	18	{Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,2	
{LiCl	27,24	20	{K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,8	19
{CaCl <sub>2</sub>	21,24		{NaCl	22,13	
MgCl <sub>2</sub>	35,2	18	{Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,04	18
{LiCl	33,78	{KCl	24,98		
{MgCl <sub>2</sub>	7,94	18	{K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,00	18
{CaCl <sub>2</sub>	30,11		NaCl	20,3	
{MgCl	14,67	18	KCl	8,16	18
{LiCl	28,89		{Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,76	
CaCl <sub>2</sub>	15,24	18	{K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,04	20
MgCl <sub>2</sub>	4,2	MgCl <sub>2</sub>	33,44		
MgCl <sub>2</sub>	32,41	18	NaCl	0,3	20
NaCl	0,3		MgSO <sub>4</sub>	2,47	
KCl	0,16	18	{Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	18
{MgSO <sub>4</sub>	3,38		Sp.		
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sp.		K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sp.	

100 Teile Wasser lösen bei 18° C. 0,22 Teile CaSO<sub>4</sub>. Durch K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird die Löslichkeit verringert, durch die Sulfate des Na und Mg nicht. Digeriert man Gips mit gesättigter Lösung von NaCl, so geht eine doppelt so große Menge Kalzium in Lösung, als der Löslichkeit

des Gipses in Wasser allein entspricht. Die Lösung enthält neben NaCl noch CaCl<sub>2</sub> 0,24%, CaSO<sub>4</sub> 0,24% und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,24%. Mit gesättigter KCl-Lösung setzt sich Gips noch reichlicher um. Das hierbei entstehende Doppelsalz der Sulfate des K und Ca wird jedoch zum Teile gefällt, so dass die Lösung an CaSO<sub>4</sub> arm, hingegen an CaCl<sub>2</sub> reicher wird. Die Lösung enthielt hiernach neben KCl noch CaCl<sub>2</sub> 1,4%, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01% und CaSO<sub>4</sub> 0,13%. Die gesättigte Lösung von MgCl<sub>2</sub> setzt sich mit Gips nicht um. Es lösen sich darinnen 0,22% CaSO<sub>4</sub>, mithin so viel wie in reinem Wasser. Bei Gegenwart von Sulfaten in gesättigter Lösung von NaCl findet keine Wechselerzersetzung mit CaSO<sub>4</sub> statt, seine Löslichkeit wird sehr verringert. In Mutterlaugen, welche neben den Chloriden des Na, K und Mg noch 6% Sulfate der genannten Elemente enthalten, sind nur mehr Spuren CaSO<sub>4</sub> nachzuweisen. Die Löslichkeit eines Salzes wird durch das Hinzutreten eines zweiten Salzes vermindert. Bei gleichzeitiger Auflösung zweier Salze, bei welchen eine Wechselerzersetzung ausgeschlossen ist und welche sich miteinander nicht verbinden, geht jenes Salz in größerer Menge in Lösung, welches für sich allein gelöst eine größere molekulare Löslichkeit besitzt. Ein bemerkenswertes Beispiel hierfür zeigen die Chloride des Na, K und Ba, welche gewichtsprozentisch nahezu gleiche Löslichkeit haben, deren molekulare Löslichkeit jedoch sehr verschieden ist und dementsprechend auch die gleichzeitige Löslichkeit. Durch Salze mit einem großen Löslichkeitskoeffizienten werden schwerer lösliche Salze, wenn auch nie vollkommen, so doch nahezu aus der Lösung verdrängt.

Nachstehende Salzlösungen wurden in offenen Gefäßen so lange stehen gelassen, bis sie infolge der Hygroskopizität der Chloride nicht weiter mehr verdunsteten:

Gelöste Salze	100 Gew.- Teile Lösung enthalten Gew.-Teile Salz	Tem- pe- ratur °C.	Gelöste Salze	100 Gew.- Teile Lösung enthalten Gew.-Teile Salz	Tem- pe- ratur °C.
{LiCl	24,57	18	{MgCl <sub>2</sub>	32,19	20
{KCl	2,44		{MgSO <sub>4</sub>	2,76	
{LiCl	26,0	18	{MgCl <sub>2</sub>	33,21	18
{BaCl <sub>2</sub>	0,03		{NaCl	0,2	
{CaCl <sub>2</sub>	35,0	18	{KCl	0,09	18
{BaCl <sub>2</sub>	0,05		{MgSO <sub>4</sub>	2,57	
{MgCl <sub>2</sub>	28,41	18	{NaSO <sub>4</sub>	Sp.	18
{KCl	1,62		{K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sp.	
{MgCl <sub>2</sub>	28,85	18	{KCl	—	18
{NaCl	0,88		{MgCl <sub>2</sub>	27,88	
{MgCl <sub>2</sub>	27,88	18	{KCl	1,81	18
{KCl	1,81		{NaCl	1,06	

Mit zunehmender Temperatur nimmt die Löslichkeit der Salze zu. Wo Ausnahmen stattfinden, kann man auf eine chemische Veränderung der gelösten Salzverbindung schließen, wie beim Natriumsulfat, dessen Löslichkeit bei jener Temperatur abnimmt, bei welcher der Zerfall seines Hydrates eintritt. 100 Teile Wasser lösen bei 34° C 55 Teile Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bei 100° C nur 42,5 Teile. Noch bemerkenswerter ist der Unterschied bei gleichzeitiger Lösung von NaCl und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Eine bei 19° C gesättigte Lösung enthält 22,13% NaCl und 8,04% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die bei Kochhitze gesättigte Lösung beider Salze jedoch nur 4,56% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Eine Erscheinung, wodurch die Reinheit der Kochsalzausscheidung im Sudsalzbetriebe ungünstiger beeinflusst wird wie in der Meersalzgewinnung. Die Löslichkeit der Salze steigt mit zunehmender Temperatur in verschiedenem Maße, dementsprechend ändert sich in gesättigten Salzlösungen das Verhältnis der gelösten Salze zueinander mit zunehmender Temperatur und da das Maß der Löslichkeit in vielen Fällen zugleich das Maß für den chemischen Umsatz ist, so ändert sich mit der zunehmenden Temperatur auch die chemische Umsetzung. Bei höherer Temperatur tritt der Zustand der Sättigung einer Salzauflösung rasch ein, bei gewöhnlicher Temperatur nur allmählich; andererseits tritt aber im letzteren Falle häufig der Zustand der Übersättigung ein. Im allgemeinen hat man gefunden, dass die Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, bei Salzen mit größerer Basizität der Säure oder Wertigkeit des Metalles größer ist. Die Sulfate geben hiernach leichter übersättigte Lösungen wie die Chloride und von den Sulfaten die des Ca und Mg mehr wie die der Alkalien. Bei Manipulationen mit Salzlösungen bei gewöhnlicher Temperatur wird man daher stets mit teilweise übersättigten Lösungen zu rechnen haben, denn selbst durch Bewegung der Flüssigkeiten durch Zuleitungsrohre oder durch Auskrücken der Salze wird der Zustand der Übersättigung nicht völlig aufgehoben. Schon früher wurde ferner gezeigt, dass auch bei Wechselsetzungen der Endpunkt selbst nach monatelangem Stehen nicht erreicht wird, sondern dass das zum

Beginne der Umsetzung vorhandene Salz stets in größerer Menge verbleibt, somit in übersättigter Lösung ist.

Durch die Auflösung eines Salzes wird die Dampftension des Wassers vermindert. Die im Wasser reichlich löslichen Salze, wie Lithiumchlorid, Kalziumchlorid, Magnesiumchlorid etc., ziehen bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft Wasser an. Sie zerfließen und vermehren durch weitere Wasseranziehung das Gewicht der entstandenen Lösung bis zu einem bestimmten Verdünnungsgrade, bei welchem sie konstant bleiben, insofern sich auch die Temperatur sowie der Druck und der Wassergehalt der Luft nicht ändern. Im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure verbleibt von den genannten Salzlösungen wasserfreies Lithiumchlorid, Chlorkalziumhydrat (CaCl<sub>2</sub> 2OH<sub>2</sub>) und Chlormagnesiumhydrat (MgCl<sub>2</sub> 6OH<sub>2</sub>).

In einer mit Wasserdampf gesättigten Luft ziehen alle in Wasser löslichen Salze Wasser an.<sup>1)</sup> 1 g NaCl (reinstes Kristallsalz) war in mit Wasser gesättigter Luft bei gewöhnlicher Temperatur in zehn Tagen in eine konzentrierte Lösung verwandelt, welche noch weiter Wasser anzog. Nach zwei Monaten enthielt die Lösung 13% NaCl bei 12° C. Selbst Kalisalpeter hatte im feingepulverten Zustande in der gleichen Zeit 93% seines Gewichtes Wasser angezogen und sich in eine stark durchfeuchtete Salzmasse verwandelt. Da die Dampftension der Lösungen geringer ist als die des reinen Wassers, so verdunsten sie auch langsamer. Diese Verzögerung ist den gelösten Salzmengen nahezu proportional. Bei einigen Haloidsalzen lässt sich die annähernde Konstanz einer Molekular-Dampfdruckverminderung nicht verkennen; daraus folgt, dass die Verzögerung in der Verdunstung der Salzlösungen den in Lösung befindlichen chemisch äquivalenten Salzmengen proportional ist.<sup>2)</sup> Diese annähernde Gesetzmäßigkeit für einige Haloidsalze ist aus der folgenden Versuchsreihe zu ersehen.

Je 50 g Salz wurden in 200 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und von der Lösung ließ man je 200 cm<sup>3</sup> während fünf Wochen in gleich weiten Glaszylindern verdunsten.

Gelöste Salze . . . . .	H <sub>2</sub> O	BaCl <sub>2</sub>	KCl	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	LiCl	KJ	NaJ	KBr	NaBr	K <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	MgSO <sub>4</sub>
Nach fünf Wochen Verdunstung verbliebene Flüssigkeitsmenge . . . . .	142	154	161	172	184	190	154	158	160	162	154	153
Differenz gegen die verbliebene Wassermenge (Verzögerung der Verdunstung) . . . . .	—	12	19	30	42	48	12	16	18	20	12	11
Zu Beginn der Verdunstung waren enthalten: Auf 1000 Mol. Wasser Mol. Salz . . . . .	—	22	30	39	48	53	14	15	19	22	21	38
Äquivalente Salz-molekeln	—	BaCl <sub>2</sub>	2(KCl)	2(NaCl)	MgCl <sub>2</sub>	2(LiCl)	2(KJ)	2(NaJ)	2(KBr)	2(NaBr)	K <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	MgSO <sub>4</sub>

Lässt man verdünnte Lösungen der Chloride von Li, Ca oder Mg verdunsten, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet, so erhält man Lösungen, welche nahezu gleiche molekulare Mengen enthalten. Zu den folgenden Versuchen wurden kleine gleich große Flüssigkeitsmengen in weiten Bechergläsern verdunsten gelassen, so dass

<sup>1)</sup> Neben Wasser zerfließen nach Mulder alle in Wasser löslichen Salze. Gmelin-Kraut, Handb. 2/1, S. 46.

<sup>2)</sup> Nach Raoult soll die relative Dampfdruckverminderung dem Verhältnis der Anzahl der Molekeln des gelösten Stoffes zur Gesamtzahl der Molekeln in der Lösung proportional sein.

bei geringen Volumen eine große Oberfläche mit der Luft in Berührung stand. Gleichzeitig wurden noch einige andere Chloride und verdünnte Schwefelsäure in der Zimmerluft bis zur Gewichtskonstanz verdunsten gelassen. Eine vollkommene Gewichtskonstanz konnte

selbstverständlich nie erhalten werden, sondern es wurden die Versuche so lange ausgedehnt, bis alle Proben je nach der geringen Veränderung der Luftfeuchtigkeit des Zimmers geringe und gleiche Gewichtsunterschiede ergaben.

In Lösung . . . . .	LiCl	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>
100 Gewichtsteile der beim Verdunsten verbliebenen Lösung enthielten Gewichtsteile . . . . .	26,3	35,2	29,9	28,3	44,6	53,2	43,5
Zweiter Versuch . . . . .	27,45	36,16	30,62	—	—	—	43,5
In 100 Molekeln Wasser enthaltene molekulare Mengen . . . . .	7,6	8,8	8,1	8,1	13,5	15	8,1
Zweiter Versuch . . . . .	8,0	9,2	8,4	—	—	—	8,1
Äquivalente Molekeln . . . . .	2 (LiCl)	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	$\frac{Al_2Cl_6}{3}$	$\frac{Fe_2Cl_6}{3}$	ZnCl <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> OH <sub>2</sub>

Aus feuchter Luft ziehen die genannten Lösungen Wasser an, u. zw. haben gleiche Flüssigkeitsmengen der Chloride des Li, Ca und Mg nach sechs Wochen langem

Stehen in mit Wasser gesättigter Luft, wie aus den folgenden Versuchen zu ersehen ist, gleiche Mengen Wasser angezogen.

	LiCl	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>
Gewichtsprocente Salz bei konstanter Konzentration in gewöhnlicher Stubenluft	26,23	34,93	29,62
In 1000 Mol. OH <sub>2</sub> gelöste Mol. Salz	76 Li <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	87 CaCl <sub>2</sub>	80 MgCl <sub>2</sub>
Gewichtsprocente Salz in der Lösung nach 6 Wochen langem Stehen in mit Wasser gesättigter Luft	8,17	11,93	9,70
In 1000 Mol. OH <sub>2</sub> gelöste Mol. Salz	19 Li <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	22 CaCl <sub>2</sub>	20 MgCl <sub>2</sub>
Verdünnung, ausgedrückt durch den Quotienten aus der Anzahl der Mol. in der konzentrierten Lösung, geteilt durch die Mol. der verdünnten Lösung . . . . .	$\frac{76}{19} = 4,0$	$\frac{87}{22} = 3,95$	$\frac{80}{20} = 4,0$

Übereinstimmend mit diesen Gesetzmäßigkeiten sind auch die Analogien, welche die Verdichtungen der Lösungen zeigen. In den Sitzungsberichten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, Math.-naturw. Kl., Band XCIX, Abt. II, habe ich eine Regelmäßigkeit in den Verdichtungen beim Auflösen mehrerer Salze berechnet, u. zw. habe ich der Erscheinung eine

Verdichtung des Wassers zugrunde gelegt und hieraus berechnet, wieviel Moleküle Wasser auf 1 Molekül Salz die Verdichtung von  $1:\frac{6}{5}$  erleiden, um das spezifische Gewicht der Salzlösung zu erzielen. Die Gleichmäßigkeit der Verdichtung geht aus folgender Tabelle hervor:

Gelöstes Salz	Spezifisch. Gewicht des wasserfreien Salzes	Autor	Gewichtsprocente in Lösung	Gefundenes spezifisches Gewicht der Lösung	Autor	Berechnetes spezifisches Gewicht der Lösung	Der Berechnung zugrunde gelegte Formel für Wasser von der Verdichtung $1:\frac{6}{5}$
NaCl . . . . .	2,19	Mittel der bekannten Bestimmungen	25,0	1,192	Gerlach	1,192	2 (NaCl) 4 OH <sub>2</sub>
KCl . . . . .	1,995	Schiff	20,0	1,136	"	1,13	2 (KCl) 4 OH <sub>2</sub>
NaBr . . . . .	3,08	Kremers	25,0	1,226	"	1,225	2 (NaBr) 4 OH <sub>2</sub>
KBr . . . . .	2,67	Plaifair	45,0	1,430	Kremers	1,436	2 (KBr) 4 OH <sub>2</sub>
NaJ . . . . .	3,45	Filhol	45,0	1,510	"	1,509	2 (NaJ) 4 OH <sub>2</sub>
KJ . . . . .	3,05	Mittelwert	59,0	1,709	"	1,708	2 (KJ) 4 OH <sub>2</sub>
KClO <sub>3</sub> . . . . .	2,36	Kremers	10,0	1,066	"	1,066	2 (KClO <sub>3</sub> ) 4 OH <sub>2</sub>
NaClO <sub>3</sub> . . . . .	2,289	"	35,0	1,282	"	1,278	2 (NaClO <sub>3</sub> ) 4 OH <sub>2</sub>
KBrO <sub>3</sub> . . . . .	3,271	"	10,0	1,079	"	1,079	2 (KBrO <sub>3</sub> ) 4 OH <sub>2</sub>
NaBrO <sub>3</sub> . . . . .	3,339	"	30	1,289	"	1,286	2 (NaBrO <sub>3</sub> ) 4 OH <sub>2</sub>
BaCl <sub>2</sub> . . . . .	4,156	Gmelin, Handbuch, II, p. 157	25,0	1,270	Gerlach	1,27	BaCl <sub>2</sub> 4 OH <sub>2</sub>
CdCl <sub>2</sub> . . . . .	3,625	Bödeker	53,3	1,726	Kremers	1,727	CdCl <sub>2</sub> 4 OH <sub>2</sub>
ZnCl <sub>2</sub> . . . . .	2,753	"	48,0	1,534	"	1,535	ZnCl <sub>2</sub> 4 OH <sub>2</sub>
BaBr <sub>2</sub> . . . . .	4,23	Schiff	55,0	1,800	Gerlach	1,794	BaBr <sub>2</sub> 4 OH <sub>2</sub>
BaJ <sub>2</sub> . . . . .	4,917	Filhol	60,0	1,97	"	1,98	BaJ <sub>2</sub> 4 OH <sub>2</sub>
SrJ <sub>2</sub> . . . . .	4,415	Bödeker	61,1	1,972	Kremers	1,976	SrJ <sub>2</sub> 4 OH <sub>2</sub>

Ob nun eine derartige Verdichtung dem Wasser allein oder dem Salze oder einzelnen Elementen zuschreiben ist, wird stets hypothetisch bleiben. Tatsache

ist die Regelmäßigkeit der Verdichtung, welche proportional den chemischen Äquivalenten der gelösten Salze stattfindet.

(Schluss folgt.)

welcher sie dem Kanal *E* und weiterhin der Flugstaubkammer zuführt. Den umgekehrten Weg macht das Erz. Bis auf die Maximalkorngröße von 20 mm zerkleinert, wird es in die automatische Chargiervorrichtung, welche mit einem automatischen Probenehmer kombiniert ist, gefüllt und gelangt durch den rotierenden Transportzylinder, in welchem es vorgewärmt wird, in den Ofen. Ein Vorrösten der Erze unterbleibt.

Das Anlassen des Ofens erfolgt durch Gichten von Holzkohle oder Koks über das Formenniveau, durch Eintragung von Erz, Schlacke, Rohblech und Brennstoff, bis die Schlackendecke des flüssigen Bades das Schlackenauge erreicht hat. Von da ab entfällt der Brennstoffzusatz gänzlich.

An Bedienungsmannschaft sind für drei Öfen (nach Skizze) pro 24 Stunden erforderlich: Zum Füllen der Chargiertrichter 2 Mann, zur Bedienung der Öfen  $2 \times 2 \times 3 = 12$  Mann, zusammen 14 Mann; somit entfallen pro 24 Stunden und pro Ofen  $4\frac{2}{3}$  Arbeitsschichten zu 12 Stunden. Der Kupfergehalt der Rohschlacke beträgt 0,3%, wenn der fallende Stein nicht mehr als 30% Kupfer enthält und wenn Schlacke und Stein in

dem Verhältnisse von 3:1 fallen, und zirka 0,2%, wenn der Stein nicht mehr als 18% Kupfer enthält und wenn Schlacke und Stein in dem Verhältnisse von 4:1 fallen.

Das Erzdurchsetzquantum des skizzierten Ofens dürfte pro 24 Stunden zirka 300 g betragen, wenn das Erz die beiläufige Zusammensetzung hat: Kupferkies 5% = 1,7% Kupfer, Schwefelkies 40%, Spateisenstein 25%, Kieselsäure 20%, Thonerde, Kalkerde und Magnesia 10%, zusammen 100%; im übrigen ist es abhängig von der Schmelzbarkeit der Erze, von der Windmenge und vom Querschnitte. Die Gase enthalten größtenteils schwefelige Säure und eignen sich ihrer Konzentration wegen vortrefflich zur Erzeugung von Schwefelsäure.

Wenn vorstehendes Verfahren auch in allen Fällen, in welchen es sich um die Verhüttung sulfidischer Erze handelt, große ökonomische Vorteile zu bieten in der Lage ist, so wird es für Erze, deren Kupfergehalt nicht einmal die Aufbereitungskosten zu tragen vermag, zur einzigen Möglichkeit gewinnbringender Verhüttung werden. Unsere alten Bergbaue, deren Betriebseinstellung längst der Geschichte angehört, bergen Unmengen von armen Erzen, welche auf diese Weise lohnend nutzbar gemacht werden könnten.

## Chemisch-analytische Studien über den Salinenbetrieb.

Von Leopold Schneider, k. k. Bergpat am k. k. General-Proberamt.

(Schluss von S. 155.)

### III.

#### Die Verdunstung des Meerwassers zum Zwecke der Salzgewinnung.

In den vorhergehenden Untersuchungen wurde die durchschnittliche Zusammensetzung des Meerwassers wie folgt gefunden: NaCl 2,6%, KCl 0,06%, MgCl<sub>2</sub> 0,55%, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,25%, CaSO<sub>4</sub> 0,14%. Durch Verdunstung entsteht eine konzentrierte Lösung, aus welcher zuerst Gips, dann Gips gleichzeitig mit NaCl zur Ausscheidung gelangen. Die NaCl-Ausscheidung beginnt bei Meeressolen, wenn sie die Dichte von zirka 1,215 (30° B.) bei 15° C erreicht haben. Dieses entspricht einer Verdunstung von 1 m<sup>3</sup> Meerwasser auf etwa 102 l.

Der Salzgehalt derartiger Solen ist beiläufig folgender: NaCl 17%, KCl 0,6%, MgCl<sub>2</sub> 5%, MgBr<sub>2</sub> 0,05%, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3% und CaSO<sub>4</sub> 0,1%. An der Grenze ihrer Löslichkeit sind nur NaCl und CaSO<sub>4</sub>. Die Speisesalze, welche aus diesem Stadium der Verdunstung gewonnen werden, sind NaCl-reiche Produkte, sie enthalten jedoch mehr CaSO<sub>4</sub> als die folgenden. Mit der Entfernung des NaCl aus der Sole wird nur ein kleiner Teil der verunreinigenden Salze, welche den Kristallen in Lösung anhaften, entfernt, sie werden daher bei fortgesetzter Salzgewinnung in der Mutterlauge angereichert. Durch die Entfernung des aus der Lösung heraus kristallisierenden Chlornatriums wird ferner in der zurückbleibenden Mutterlauge das Verhältnis der elementaren Bestandteile zueinander verändert und infolgedessen treten auch chemische Umsetzungen zwischen den vorhandenen Sulfaten und Chloriden ein, wie die

vorher angeführten Untersuchungen von Solen und Mutterlaugen deutlich erkennen lassen. Die direkt aus Meerwasser erzeugten Solen enthalten bei beginnender Kristallisation die größten Mengen NaCl. Die unter Beimengung von Mutterlaugen erzeugten, sowie die Solen späterer Ernten enthalten weniger. Das NaCl scheidet sich aus solchen Solen infolge ihres größeren Gehaltes an MgCl<sub>2</sub> aus. Bis zu einem Gehalte von 8% MgCl<sub>2</sub> ist nur Natrium und Kalzium als Sulfat in den Solen, über 8% MgCl<sub>2</sub>, bei etwa 11% NaCl und 4,5% Sulfaten, beginnt die teilweise Umsetzung des MgCl<sub>2</sub> mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Gleichzeitig tritt auch eine teilweise Umsetzung des KCl mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein. Das Maximum der Natriumsulfatmenge, welche im Verlaufe der Kampagne erreicht wird, beträgt zirka 4%, im weiteren Verlaufe nimmt der Gehalt beständig ab, die Gesamtmenge der Sulfate nimmt jedoch zu und erreicht ihr Maximum bei etwa 8%. Vorübergehend kann der Sulfatgehalt in der warmen Jahreszeit 9% bis selbst 10% betragen. Aus solchen Mutterlaugen scheiden sich neben NaCl auch Kristalle von Bittersalz aus. Derartige Mutterlaugen werden zur Gewinnung von Speisesalz nicht mehr verwendet. In keinem Stadium der Verdunstung scheidet sich Natriumsulfat aus, was wohl zu der irrigen Meinung geführt hat, dass die Schwefelsäure im Meerwasser und in Solen bei gewöhnlicher Temperatur nur an Magnesium und nicht an Natrium gebunden sei.

Was nun die in den verschiedenen Stadien der Speisesalzerzeugung gewonnenen Produkte anbelangt, so wurde schon erwähnt, dass das zu Beginn gewonnene

Salz das NaCl-reichste ist, jedoch den größten Gehalt an Kalziumsulfat besitzt. Im Verlaufe der Kampagne werden die Salze immer mehr verunreinigt, nur der Gehalt an Kalziumsulfat nimmt ab. In keinem Stadium einer richtig geführten Kampagne kristallisiert jedoch in den Bassins mit dem NaCl ein anderes verunreinigendes Salz als Kalziumsulfat aus. Die Verunreinigungen des Speisesalzes rühren nur daher, dass es technisch unmöglich ist, das in den Kristallisierbeeten befindliche Salz rasch und vollkommen von der Mutterlauge zu befreien.

Die aus dem Meere gewonnene Sole enthält zu Beginn der Kristallisation zirka 17% NaCl, 5% MgCl<sub>2</sub> und 3% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Um eine reine Lösung von ähnlicher Zusammensetzung zu erhalten, wurden 200 cm<sup>3</sup> gesättigte Chlornatriumlösung mit 9 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verrieben und sodann 40 cm<sup>3</sup> gesättigte Magnesiumchloridlösung zugesetzt. Bei Zugabe von MgCl<sub>2</sub> trat eine Ausscheidung von NaCl ein. Die zurückbleibende Mutterlauge enthielt: 17,72% NaCl, 5,82% MgCl<sub>2</sub> und 3,03 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Diese Lösung wurde verdunsten gelassen. Nach 24 Stunden hatten sich 15,6 g Salz ausgeschieden, welche rasch durch Filtrierpapier sorgfältig von der Mutterlauge befreit wurden. Die Analyse des Salzes ergab, auf wasserfreies Salz bezogen: 99,29% NaCl, 0,24% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 0,47% MgCl<sub>2</sub>. Aus der nach der ersten Kristallisation erhaltenen Lauge war nach 48 Stunden wieder Salz auskristallisiert, welches, von der Mutterlauge so gut wie möglich befreit, folgende Zusammensetzung hatte: NaCl 99,39%, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,22% und MgCl<sub>2</sub> 0,39%. In beiden Salzen waren die Nebensalze im gleichen Verhältnis zueinander wie in der Lauge, somit hatte keine Sulfatausscheidung stattgefunden; die Verunreinigungen rühren nur von der noch anhaftenden oder von in den Salzkristallen eingeschlossener Mutterlauge her.

Um die Menge Sulfat kennen zu lernen, bei welcher aus Mg-armen und NaCl-gesättigten Solen eine Sulfatausscheidung bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, wurde die eben erwähnte Salzlösung noch mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Überschusse verrieben. Die hierdurch erhaltene Lösung enthielt: NaCl 16,63%, MgCl<sub>2</sub> 5,12%, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5,96% und MgSO<sub>4</sub> 0,2%. Beim Verdunsten dieser Salzlösung schieden sich nach 48 Stunden bei 12° C. würfelförmige Kristalle von NaCl und große Kristalle Glaubersalz aus. In NaCl-reichen und Mg-armen Solen tritt mithin bei gewöhnlicher Temperatur eine Sulfatausscheidung bei einem Gehalte von zirka 6% Sulfat ein. Eine derartige Sulfatmenge ist jedoch zu Beginn der Seesalzgewinnung nicht in den Solen. Dass beim Sudsalzbetriebe die Verunreinigung durch Sulfate früher eintritt, wurde schon erwähnt. In den späteren Stadien der Salzgewinnung aus Meerwasser tritt durch die Anreicherung der verunreinigenden Chloride von Mg und K eine teilweise Wechselersetzung mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein, wodurch eine größere Menge Sulfate in Lösung erhalten bleibt,<sup>1)</sup> so dass aus Mutterlauge mit 7,7% Sulfat und 12%

MgCl<sub>2</sub> noch reines NaCl herauskristallisiert. Die Verunreinigungen der Speisesalze entsprechen nicht immer der Zusammensetzung der Sole, aus welcher sie gewonnen wurden, sondern sie enthalten häufig etwas mehr Magnesiumsulfat im Verhältnis zum Magnesiumchloridgehalt, u. zw. ist dieses Missverhältnis bei den Salzen aus den ersten Stadien der Gewinnung größer als bei den Salzen der folgenden Kampagne. Z. B. in der Saline zu Giraud in Südfrankreich wird Salz gewonnen, welches nach Angaben von F. A. Führer<sup>1)</sup> folgende Zusammensetzung hat:

	Salz Erster Güte Speisesalz	Salz für die Fabriken	Salz zum Pökeln
NaCl . . . . .	97,10 %	94,212 %	91,217
KCl . . . . .	—	Spuren	0,122
MgCl <sub>2</sub> . . . . .	0,10 %	0,377	1,300
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	1,115 %	0,621	0,440
MgSO <sub>4</sub> . . . . .	0,221 %	0,506	0,612
Unlösliches . . . . .	0,050 %	0,030	0,050
Wasser . . . . .	1,400	4,201	5,758
Summe . . . . .	99,986	99,947	99,499

Das Verhältnis des MgSO<sub>4</sub> zu MgCl<sub>2</sub> ist demnach folgendes:

Salz erster Güte (Speisesalz) 0,221% MgSO<sub>4</sub> : 0,1% MgCl<sub>2</sub> = 2,2  
 Salz für Fabriken . . . . . 0,506% " : 0,377% " = 1,3  
 Sal: zum Pökeln . . . . . 0,611% " : 1,3% " = 0,5

Das Verhältnis des Sulfats zum Chlorid des Mg findet man in den Solen und Mutterlauge nahezu konstant, u. zw. MgSO<sub>4</sub> : MgCl<sub>2</sub> = 0,5 bis 0,6. Im Salz zum Pökeln, welches aus der an MgSO<sub>4</sub>-reichsten Lauge gewonnen wird, wurde dennoch das gleiche Verhältnis von Sulfat zu Chlorid gefunden wie in den Mutterlauge, während in den reinsten Salzen im Verhältnisse zum MgCl<sub>2</sub> mehr MgSO<sub>4</sub> gefunden wurde.

Der mittlere Gehalt an Sulfaten und Magnesiumchlorid von 23 Seesalzproben anderer Herkunft war folgender:

MgCl <sub>2</sub> . . . . .	1,5 %
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	1,3 %
MgSO <sub>4</sub> . . . . .	0,8 %
Sulfate des K und Na . . . . .	0,2 %

Das Verhältnis der Sulfate, mit Ausschluss des CaSO<sub>4</sub>, zum MgCl<sub>2</sub> ist das gleiche wie in den Solen, aus welchen die Salze gewonnen wurden. Durch die Verdunstung nach dem Auskrücken des Salzes findet eine Konzentration der den Kristallen anhaftenden Mutterlauge statt und es gelangt mit dem NaCl auch das MgSO<sub>4</sub> der Lauge zur Ausscheidung, wodurch die Salze um ein geringes reicher an MgSO<sub>4</sub> werden können als dem Gehalte der Sole entspricht. Ein Gehalt an Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rührt bei Seesalz nur von der schließlich noch verbleibenden Mutterlauge her. Je unreiner die Mutterlauge ist, desto mehr werden die daraus gewonnenen Salze verunreinigt, so namentlich durch magnesiumchloridreiche Laugen, weil diese zäherflüssig sind und infolgedessen langsamer von den Kristallen abfließen. Sie verdunsten auch langsamer, weshalb an den Salz-

<sup>1)</sup> Das Maß der Löslichkeit bildet das Maß für den chemischen Umsatz.

<sup>1)</sup> Salzbergbau und Salinenkunde von F. A. Führer S. 595.

kristallen kein  $MgSO_4$  zur Ausscheidung gelangt und größere Mengen Feuchtigkeit zurückgehalten werden.

In manchen Salinen, in welchen man die Mutterlauge nicht zur Ausbringung der Nebensalze verwertet, glaubt man deren Verwertung dadurch erzielen zu können, dass man sie, mit Sole vermischt, wieder zur Salzgewinnung verwendet. Durch diesen Vorgang wird eine Sole erzeugt, welche relativ ärmer an Chlornatrium und reicher an Nebensalzen ist, wie die ursprüngliche Sole. Aber auch die absolute Menge des in den beiden Flüssigkeiten zusammen vorhandenen  $NaCl$  wird durch ihre Vermischung vermindert. Wie aus den vorne angeführten Untersuchungen der Solen Nr. 4, 5 und 6, welche unter Beimengung von Mutterlauge erzeugt wurden, zu ersehen ist, enthalten diese nur Natriumsulfat und Kalziumsulfat, aber kein oder nur Spuren Magnesiumsulfat. Die Mutter-

lauge dagegen enthalten reichlich Magnesiumsulfat. Es ist somit durch die Vermischung von Sole und Mutterlauge durch teilweise Umsetzung des Chlornatriums mit Magnesiumsulfat, Natriumsulfat und Magnesiumchlorid entstanden. Wenn trotzdem durch die Beimengung von Mutterlauge zu einer für die Kristallisation noch unreifen Sole der Beginn der Salzausscheidung beschleunigt wird, so wird dieses nur durch die reichlichen Mengen Magnesiumchlorid erzielt, welche mit der Mutterlauge in die Sole gelangen und die Löslichkeit des Chlornatriums vermindern. Die Kristallisation beginnt in einer unreinen Sole, daher wird sogleich zu Beginn der Kampagne ein wesentlich unreineres Salz gewonnen wie aus Solen, welche aus Meerwasser direkt erzeugt wurden. Auch der Verdunstungsprozess wird bedeutend verzögert, wie aus den folgenden Versuchen ersichtlich ist.

	Salzgehalt der Lösungen				Von 200 $cm^3$ verblieben nach einmonatlicher Verdunstung	Verdunstete Wassermenge auf 100 $cm^3$ Quellwasser bezogen
	% $NaCl$	% $MgCl_2$	% Sulfate	Summe der Salze		
Wiener Hochquellenwasser . . . . .	—	—	—	—	143,5	100
Meerwasser <i>a</i> . . . . .	2,52	0,54	0,4	3,52	148,5	91
Meerwasser <i>b</i> . . . . .	2,61	0,57	0,42	3,66	148,5	91
Sole, direkt aus Meerwasser erzeugt, wie dieselbe auf die Salzbeete geschöpft wird . . . . .	13,11	3,11	1,78	18,44	163,5	71
Mutterlauge . . . . .	8,33	12,0	7,68	28,52	174	50
100 $cm^3$ der obigen Sole mit 100 $cm^3$ Mutterlauge gemischt . . . . .	10,72	7,56	4,73	23,48	170,5	57
Sole, direkt aus Meerwasser erzeugt, nach der III. Ernte	16,67	5,66	3,42	26,55	165	68
Sole, unter Beimengung von Mutterlauge erzeugt, nach der III. Ernte . . . . .	12,87	7,98	4,23	26,03	168	62
Sole, unter Beimengung von Mutterlauge erzeugt, nach der VI. Ernte . . . . .	11,19	8,52	4,76	25,42	172	54

Im Verlaufe der Verdunstung treten alle Phasen der Rückbildung von Chlornatrium aus Natriumsulfat und Magnesiumchlorid wieder ein. Die Mutterlauge erreicht endlich dieselbe Konzentration und chemische Zusammensetzung wie jene, welche man der Sole zugesetzt hat; nur ist ihre Menge um die der ursprünglichen Sole entsprechende Mutterlauge vermehrt und ebenso die Menge des nicht mehr ausbringbaren Chlornatriums.

Durch die Beimengung von Mutterlauge zur Sole werden demnach, abgesehen von den zufälligen und häufig sehr erheblichen Verunreinigungen der Mutterlauge, bedeutende Mengen Nebensalze in die Sole

gebracht, wodurch schon zu Beginn der Salzgewinnung ein unreines Produkt erhalten wird. Durch die reichliche Beimengung von Magnesiumchlorid tritt zwar die Kristallisationsreife der Sole früher ein, dieser Gewinn an Zeit wird aber wieder völlig aufgehoben durch die bedeutende Verzögerung, welche die Verdunstung durch die genannte Beimengung erleidet. Da endlich die Salzmenge, welche aus der ursprünglichen Sole ausbringbar war, durch Zugabe von Mutterlauge auch nicht vermehrt wird, so ist die Beimengung von Mutterlauge zur Sole ein irrationaler Vorgang.

## Schwedische Erzscheideapparate (Separatoren).

(Schluss von S. 169.)

Das Wetherillsche Prinzip ist vielfach unter Erreichung mehr oder weniger günstiger Erfolge angewendet worden; ein ausführlicher Bericht darüber kann hier nicht in Frage kommen. Da inzwischen der Eisenglanz zu den Mineralen gehört, welche durch das Anreicherungsverfahren separiert werden können, und die Erörterung über das dabei am zweckmäßigsten einzuhaltende Verfahren in bezug auf die schwedischen Blutsteine zur Zeit auf der Tagesordnung steht, dürfte

ein Bericht über den derzeitigen Standpunkt dieser Angelegenheit doch ein gewisses Interesse bieten.

Das hauptsächlich bis jetzt zur Anwendung gekommene Wetherillsche System ist das Korsbandsystem (Kreuzbandsystem). Es besteht in zwei Arten von über Riemenscheiben laufenden und einander überkreuzenden Transportbändern, von denen das eine abwärts über oder zwischen den Elektromagnetpolen zieht, während das andere, mit Rohmaterial beschickt, dicht unter dem erst-