

VIII.

Ueber das Entstehen von Glaubersalz in einigen Salz - Soolen bei Frostkälte,

von

dem Salinenfactor ERDM. FRIEDR. SENFF in Köfen.

(Kurz ausgezogen von Gilbert *).

Aus den Soolen mehrerer Salzbrunnen, (unter andern denen zu *Köfen* an der Saale,) schießt schwefelfaures Natron (Glaubersalz) an, wenn sie bis zu einer großen Reichhaltigkeit gradirt, einer Kälte von einigen Graden unter dem natürlichen Froßpunkte ausgesetzt werden; und zwar bei Ruhe in großen Kry stallen, bei steter Bewegung mehl förmig. Alle diese Soolen enthalten schwefelfaure Magnesia (Bittersalz), und haben deshalb einen auffallend bittern Geschmack. Dieses Salz zer setzt sich in der Froßkälte mit dem Kochsalz durch doppelte Wahlverwandtschaft, und dadurch bildet sich in ihnen erst das Glaubersalz während des Frierens. Zwar sollen manche Salz-Soolen, nach der

*) Aus dem Hermhüdt'schen Museum etc. Band 7. Heft 3.
S. 253 — 276. Gib.

chemischen Analyse, immer etwas Glaubersalz enthalten, dieses ist indess immer nur in einer unbedeutenden Menge vorhanden, welche mit der, die sich aus ihnen nach dem Gradiren durch Frost abzuscheiden pflegt, gar nicht in Vergleich kömmt. Dagegen weist die Analyse in solchen Soölen stets zugleich mit dem wenigen Glaubersalz Bittersalz in bedeutender Menge nach, welches, wie die Salzfieder sagen, die Soole fettig und zähe macht, und die Abcheidung des Küchensalzes aus der Soole um so mehr erschweren soll, je reichlicher es dieser beigemischt ist.

Wenn sich aus einer Soole in der Frostkälte nur wenig Glaubersalz abgeschieden hat, so nimmt man in der Versiedung keinen Ausfall an Kochsalz wahr, und die Soole krySTALLISIRT dann sogar leichter und giebt schönere KochsalzkrySTALLE. Wenn man aber hochgrädige Soole ununterbrochen und anhaltend einer strengen Frostkälte von -4° bis -10° R. aussetzt und das Glaubersalz, welches sich bildet, herausnimmt, so kann man sie endlich nicht mehr zu einem ordentlichen Salzanschuss bringen, und was sich etwa noch an Kochsalz abscheidet, wird mehlig und lässt sich daher nicht als Kaufmannsgut brauchen. Offenbar vermehrt sich also hierbei die fremde Beimischung, welche dieses bewirkt; nämlich die salzsaure Magnesia, die in eben dem Mafse an Menge zunimmt, als schwefelsaures Natron sich bildet.

Der berühmte Chemiker Scheele*) goß zwei gesättigte siedendheiße Auflösungen, die eine aus 2 Theilen reiner schwefelsaurer Magnesia, die andere aus 1 Theil Kochsalz bestehend, zusammen, und setzte sie der Frostkälte aus. Nach 2 Tagen fand er in ihnen einen reichlichen Antheil schön krySTALLisirten Glaubersalzes, und die darüber stehende Flüssigkeit bestand fast ganz aus salzsaurer Magnesia. Diese Erscheinung war sehr auffallend, weil sie den Gesetzen der Verwandtschaften zu widersprechen schien; doch umfaßten diese Gesetze damals bloß die Erfahrungen der Verwandtschafts-Aeusserungen bei Temperaturen zwischen dem Siede- und dem Frostpunkte des Wassers; was jenseits dieser beiden Gränzen liegt, ist auch jetzt noch zu unvollständig bekannt, und bedarf meistens noch genauerer Untersuchungen.

Herr Factor Senff versichert, diesen Scheele'schen Versuch mehrmals wiederholt, und immer eine vollständige Zersetzung des Kochsalzes erhalten zu haben, und das selbst im Sommer, als er die beiden siedendheißen zusammengegoßenen Auflösungen in den Keller setzte. In einer höhern Temperatur als die des Kellers, das ist von 14° R. an, bis 80° R., bestehen schwefelsaure Magnesia und Kochsalz unverändert neben einander; auch krySTALLisirt erstere freiwillig und oft sehr reichlich aus der Mut-

*) Crell's chem. Annal. 1785 B. 2. S. 513.

terlauge mehrerer Salzhedereien, wenn man sie eine Zeit lang ruhig stehen läßt, und Herr Senff hat sie aus der Köfener Mutterlauge in glatten langen Säulen mit Abdachung, die $\frac{1}{2}$ Zoll dick waren, erhalten.

Der sogenannte *Pfannenstein* solcher Soolen enthält Kochsalz und schwefelsaure Magnesia in reichlicher Menge. Läßt man ihn an der Luft in der Kälte verwittern, so geht in ihm dieselbe Zersetzung vor, und es bilden sich Glaubersalz und salzsaure Magnesia. In mehreren Salinen sind Anstalten im Großen vorgerichtet, um das Glaubersalz auf diese Art durch Verwitterung des Pfannensteins als Nebenproduct zu gewinnen, wodurch man nichts an Kochsalz verliert. Die Bildung des Glaubersalzes in der *Soole* vermindert dagegen den Salzertrag, und läßt man sie so weit fortschreiten, bis die Soole, nach der Sprache der Salzarbeiter *erfroren* oder *tot gefroren* ist, so hat das, wie wir gesehen haben, einen sehr nachtheiligen Einfluß auf die nachherige Ausscheidung des Kochsalzes.

Um genau aufzufinden, wie viel Kochsalz erfordert wird, um eine gegebene Menge schwefelsaure Magnesia in der Frostkälte zu zersetzen, bereitete Herr Senff in dem vorigen Winter, als die Kälte mehrere Grade unter dem Froßpunkte war, eine siedendheisse gesättigte Auflösung von 12 Pf. englischem Bittersalze und 6 Pf. reinem Kochsalze in destillirtem Wasser, filtrirte sie, und ließ sie 48 Stunden lang in einem leicht bedeckten Gefäße von

Steingut an einem ruhigen Orte, der Frostkälte ausgesetzt, stehen. Sie enthielt nun einen sehr reichen Anshuß von ungemein großen und regelmässigen Glaubersalz-Kry stallen, und die Flüssigkeit hatte große Aehnlichkeit mit einer sehr scharfen und abgetriebenen Mutterlauge der Köfener Saline, und bestand fast blos aus salzsaurer Magnesia. Versuche mit verschiedenen Reagentien schienen ihm darin kein Kochsalz mehr nachzuweisen. Das abge sonderte Glaubersalz wog nach dem Waschen mit kaltem destillirten Wasser und vollständiger Trocknung $10\frac{1}{2}$ Pfund. Um 1 Zentner Glaubersalz von 110 Pfund auf diese Art zu gewinnen, werden folglich, schließt er, 62 Pfund $27\frac{4}{5}$ Loth Kochsalz erfordert, und so viel würde man aus der Soole für jeden durch Frost erhaltenen Zentner Glaubersalz, den man herausnähme, an Kochsalz verlieren, und zugleich eine große Menge salzsaure Magnesia bilden, welche das Kry stallisiren des Kochsalzes erschweren und endlich ganz verhindern müßte.

Dieser Versuch des Hrn. Factor Senff scheint indess richtige und genaue Data zu solchen Rechnungen nicht zu geben, wie folgende Ueberlegung zeigt. Es sind, nach Herrn Wollaston's Angaben, die sogenannten chemischen Aequivalente oder Mischungs-Zahlen der trockenen Salzsäure 34,1, des Natron 39,1, der Schwefelsäure 50, und der Magnesia 24,6. Folglich zersetzen sich miteinander $34,1 + 39,1 = 73,2$ Gewichtstheile trockenes Kochsalz, und $50 + 24,6 = 74,6$ Gewichtstheile Wasser-

freie = 153,9 Gewichtstheile krySTALLisirte schwefelsaure Magnesia, und geben $39,1 + 50 = 89,1$ Gewichtstheile Wasserfreies = 202,3 Gewichtstheile krySTALLisirtes Glaubersalz, und $34 + 24,5 = 58,5$ Gewichtstheile Wasserfreie salzsaure Magnesia. Von völlig Wasserfreiem Kochsalz bedarf man also nicht ganz die Hälfte des Gewichts, um krySTALLisirtes Bittersalz zu zersetzen, und bei völliger Zersetzung des letztern muß man 1,32 Mal so viel an krySTALLirtem Glaubersalz erhalten, als Bittersalz zersetzt worden ist, also auf 12 Pfund des letztern, 15,84 Pf. des erstern, indess Herr Senff nur $10\frac{1}{2}$ Pfund krySTALLisirtes Glaubersalz erhalten hat.

Auf der Saline zu Dürrenberg, welche sehr gute, in der Erde angebrachte, wasserdichte Behälter zur Aufbewahrung gradirter, siedewürdiger Soole besitzt, fand sich in dem Winter des Jahres 1794 ein Vorrath solcher zur Winterfiedung bestimmter hochgrädiger Soole, welcher zur Verfertigung von 800 Last Kochsalz hinreichte. Während strenger Frostkälte, die mehrere Wochen lang anhielt, ging selbst in diesen gut verwahrten Behältern die Bildung von Glaubersalz in solcher Menge vor sich, daß die veränderte und verdorbene Soole beim Verfieden schlechterdings nicht zu Salze gehen wollte. Erst nachdem eine bedeutende Menge frisch gradirter Soole hinzugelassen worden war, ließ sie sich zu Kaufmannsgut verfieden; auch ging, wenn man Glaubersalz zusetzte, die KrySTALLisation des Kochsalzes besser vor sich.

Es ist zwar von dem *seel. Green* geläugnet worden, (in seinem neuen Journ. der Physf. B. 4. S. 227.) daß Glauberfalz und salzsaure Magnesia, die in Wasser aufgelöst sind, sich wieder in Kochsalz und Bitterfalz verwandeln; nicht blos der erwähnte Fall, sondern auch andere Erscheinungen die in der Köfener Saline fast jährlich vorkommen, machten indeß Herrn Senff die Richtigkeit dieser Behauptung verdächtig, und durch folgenden Versuch widerlegt er sie völlig. Bei einer Kälte von -3° R. stellte er zwei durchgeseihete, kochend-heiße und gesättigte Auflösungen von 3 Pfund Bitterfalz und $1\frac{1}{2}$ Pfund Kochsalz in zwei irdenen Schalen ruhig hin, nahm nach 24 Stunden den Anschuß von Glauberfalz heraus, trocknete ihn auf Löschpapier, und fand das Gewicht desselben aus jeder Schale 2 Pfund 20 Loth. Das Salz löste sich rein in Kalkwasser auf, und trübte Silberauflösung nicht, war also ganz reines Glauberfalz *). Die rückständige Flüssigkeit der einen Schale dunstete er bei gelinder Wärme bis zur Trockniß ab; es fiel dabei kein Kochsalz nieder, und das Ganze ging in eine unregelmäßige Salzmasse über, welche nach der Versicherung des Herrn Senff (der indeß darüber

*) Diese Menge stimmt genau mit der in dem vorigen Versuche überein; und doch mußte die Mutterlange außer der salzsauren Magnesia beinahe noch den dritten Theil des Glauberfalzes enthalten, der vorhin von mir mitgetheilten Berechnung zu Folge.

keine Beweise anführt) fast ganz aus salzsaurer Magnesia bestand, und schnell Feuchtigkeit aus der Luft an sich zog. Der Flüssigkeit der andern Schale setzte er 3 Pfund destillirtes Wasser, und als sie bis zum Sieden erhitzt war, die vorhin aus ihr genommenen 2 Pfund 20 Loth Glauberfals hinzu, erhielt sie einige Stunden lang bei mehrmaligem Hinzufügen von Wasser im Kochen, wobei das Thermometer auf 84° R. stieg, und dampfte sie dann bei ganz gelinder Wärme ab. Auf diese Weise gelang es ihm, 1 Pfund 8 Loth Salz abzuscheiden, das mit Weingeist gewaschen und getrocknet, sich wie reines Kochsalz verhielt, auf Kohlen verknisterte, und Kalkwasser und salzsaure Baryt-Auflösung nur fast unmerklich trübte. Herr Senff vermuthet, diese Wiedererzeugung des Kochsalzes und des Bittersalzes aus den Producten der gegenseitigen Zersetzung beider in der Frostkälte, welche statt findet, wenn man sie zusammen auflöst und einer neuen Siedung unterwirft, gehe in der Hitze über dem Siedepunkte vor, und beruhe auf demselben Grunde als jene der Zersetzung in der Frostkälte.

Aus diesen Versuchen wird es sehr wahrscheinlich, daß man die sogenannte erfrorne Soole zu Dürrenberg sogleich würde haben versieden können, hätte man zu jedem Siedewerke gerade so viel Glauberfals zugesetzt, als nöthig gewesen wäre, die entstandene salzsaure Magnesia wieder in Bittersalz und Kochsalz zu verwandeln. Und dieses belegt Herr Senff mit folgendem Versuch. Er sättigte rei-

ne Salzsäure mit 2 Pf. 2 Quentchen $10\frac{1}{2}$ Gran Magnesia, goß dazu eine Auflösung von 2 Pf. 20 Loth mehrmals krySTALLisirtem Glauberfalz in kochend-heißem destillirten Wasser, und noch 6 Pfund destillirtes Wasser, ließ alles 3 Stunden lang heftig sieden, filtrirte die Flüssigkeit und rauchte sie bei gelinder Wärme ab, wobei sich allmählig 1 Pfund 10 Loth Kochsalz in völlig regelmässigen KrySTALLen abschied, das sich bei der chemischen Prüfung als nur mit sehr wenig Bittersalz vermischt verhielt. Es läßt sich also schon aus Glauberfalz und salzsaurer Magnesia ein vollkommenes Kochsalz darstellen.

Herr Senff zieht hieraus die Folgerung, daß geringhaltige Quellsoolen während des Winters mit Vortheil durch Frost zu concentriren seyn müssen. Zwar ist, bemerkt er, die *Frost-* oder *Eisgradirung* nichts Neues, und besteht bei einigen Salinen wirklich. Theils hat aber die unangenehme Erfahrung, daß Soolen, welche viel Bittersalz oder Gyps enthalten, sich in der Frostkälte zersetzen, gegen diese Entwässerungs-Methode viel Vorurtheil erweckt, und der seel. Green erklärte sie deshalb selbst für ganz unzulässig, (Handb. d. Chemie Th. I. S. 482.), theils fürchtete man auf den Salinen zu viel an Soole zu verlieren, welche in den Zwischenräumen des Eises bleibe. Herr Senff versichert indeß, sich durch Untersuchung des Wassers, welches von zerfchmolzenem Sooleis entsteht, überzeugt zu haben, daß dieser Soolverlust doch immer noch geringer als der sey, welcher bei der auch am besten eingerichteten

Dorn-Gradirung nicht zu vermeiden ist. Und da nur Soolen von bedeutender Reichhaltigkeit, die zwischen 25 bis 14 Procent Kochsalz enthalten, in der Frostkälte Glaubersalz in merkbarer Menge liefern, so werde man die Soole wenigstens bis 14 Procent durch Eisgradirung verstärken können, ohne befürchten zu dürfen, sie zu verschlechtern. Und schon dieses werde ein bedeutender Gewinn für eine Saline, da man dazu gerade die harten Wintermonate benutzen kann, wenn die Gradirwerke der Kälte wegen fast ganz ungebraucht stehen müssen. Nach den Witterungsbeobachtungen, welche bei der Saline zu Köfen angestellt werden, war die Anzahl der Stunden harten Winterfrostes

im Jahr 1811; 1812; 1813; 1814

Stunden 652; 1713; 903; 1440

zusammen in 4 Jahren 4708 Stunden, welches im Mittel auf 1 Jahr 1177 Stunden Frostkälte giebt. Bei einem mäßigen Umtrieb der Künfte können in 24 Stunden 20000 rheinl. Kubikfuß Soole aus dem Brunnen zu Köfen gehoben werden, also in 1177 Stunden 980000 Kubikfuß Soole, und um diese durch bloßen Frost, ohne allen Salzverlust, in Soole von 14 Procent Salzgehalt zu verwandeln, würden, nach Herrn Senffs Versicherung, bloß große flache hölzerne Kasten, und also ganz unbedeutende Anlagekosten, erfordert werden.