

Vorstehende, auf Anregung des Hrn. Prof. Classen entstandene Arbeit ist im Universitätslaboratorium zu Freiburg ausgeführt worden<sup>1)</sup>.

Aachen, 10. Mai 1881.

## 220. H. Grüneberg: Die Darstellung von schwefelsaurem Kali aus den Stassfurter Kalirohsalzen.

[Vorgetragen in der Sitzung am 25. April vom Verfasser.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

Wie bekannt, enthalten die Stassfurter Kalirohsalze ausser dem Chlorkalium (16 pCt.) in Form von Carnallit ( $\text{KCl} + \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ) und anderen Salzen auch schwefelsaures Magnesium in Form des Kieserit ( $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ), von letzterem etwa 17.5 pCt.

Bald nach Beginn der Verarbeitung dieser Stassfurter Rohsalze, welche in das Jahr 1861 fällt, war es das Bestreben, aus demselben nicht allein das für die Salpeterfabrikation erforderliche Chlorkalium darzustellen, sondern auch das für andere hochwichtige Zweige der chemischen Industrie (die Fabrikation von Pottasche und chromsaurem Kali) erforderliche schwefelsaure Kali. Die Gegenwart eines die Schwefelsäure nur leicht gebunden haltenden Salzes, des schwefelsauren Magnesiums, schien hierzu aufzufordern. Verfasser dieses, interessirt in der Fabrikation des Kalisalpers wie der Pottasche, machte sich deshalb bereits im Jahre 1862 an diese Aufgabe und stellte, zunächst mit reinen Materialien arbeitend, das bereits bekannte Doppelsalz aus schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Magnesium dar, indem er 1 Aequivalent Chlorkalium und 2 Aequivalente schwefelsaures Magnesium heiss löste und das gebildete Doppelsalz ( $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ) durch Krystallisation gewann. Aus diesem Doppelsalz das schwefelsaure Magnesium zu entfernen, war die nächste Aufgabe. Durch eine wiederholte Umkrystallisation desselben gelang es zwar, Salze zu gewinnen, welche immer reicher an schwefelsaurem Magnesium und immer ärmer an schwefelsaurem Kalium waren, doch war dies eine umständliche und deshalb recht kostspielige Fabrikation. Ein anderer Weg, dies Doppelsalz mit einem Aequivalent Chlorkalium zu mischen und durch das hierin enthaltene Kalium das Magnesium des Doppelsalzes zu substituiren, nach der Formel  $2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 + 3\text{KCl} = 3\text{K}_2\text{SO}_4 + (\text{KCl} + \text{MgCl}_2)$  liess das erwünschte Ziel erreichen. Verfasser glaubte Anfangs gefunden zu haben, dass diese Zerlegung nur bei einer hohen Temperatur resp. in Gefässen, welche mit einer Dampfspannung von 2 At-

<sup>1)</sup> Die ausführliche Arbeit ist inzwischen als Dissertationsschrift erschienen.  
Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XIV.

mosphären arbeiteten, ausführbar sei und suchte darauf im Mai des Jahres 1862 ein preuss. Patent nach<sup>1)</sup>.

Weitere Versuche aber zeigten, dass die erwünschte Zerlegung auch unter einfacheren Verhältnissen zu erreichen war. In den Fabriken von C. Zimmer und Douglas wurden mit Erfolg Versuche angestellt, die mit starker Spannung arbeitenden Apparate zu vermeiden, und heute denkt Niemand mehr daran, sich derselben zu bedienen. Immerhin war der Weg gezeigt, wie aus dem Doppelsalz das schwefelsaure Kalium zu isoliren sei, und es wurde auf dieser Grundlage weiter gearbeitet.

Zunächst musste man bestrebt sein, für die Darstellung des Doppelsalzes (Schönit)<sup>2)</sup> sich möglichst reine Rohstoffe zu schaffen. War für das Chlorkalium dieser Weg durch die inzwischen entwickelte Chlorkalium-Industrie geschaffen, so fehlte es doch noch an einem Mittel, das schwefelsaure Magnesium (Kieserit) in möglichst reiner Form zu gewinnen, denn der aus den Rohsalzschächten geförderte sogenannte Kieserit war ein ziemlich unreines Gemenge von schwefelsaurem Magnesium und Steinsalz mit wenigem Carnallit. Verfasser gelangte zu reinem Kieserit durch das von ihm s. Z. eingeführte Aufbereitungsverfahren in den mit Chlormagnesiumlauge arbeitenden Setzmaschinen, welches den mit Steinsalz gemengten Kieserit als den specifisch schwersten Körper am Grunde der Setzkasten erscheinen liess. Dieser Kieserit wurde auf feinem Drahtsiebe in Wasser oder dünne Lauge getaucht, hier löste sich das Steinsalz auf, der eingesprengte Kieserit fiel als stärkemehlartige Substanz durch die Maschen des Siebes, um sich am Boden der Lösegefässe abzulagern. Später wurden zu demselben Zwecke die kieserithaltigen Löserückstände der Chlorkaliumfabriken verwendet und auch die Apparate zur Trennung von Kieserit und Steinsalz vereinfacht, sogenannte Waschtrichter eingeführt.

Mittels des so gewonnenen Kieserits und hochgrädigen Chlorkaliums wurde nun das Doppelsalz Schönit gebildet; Anfangs löste man beide Körper heiss und liess dann den Schönit krystallisiren, später, und dies wurde von Dr. Schmidtborn<sup>3)</sup> eingeführt, wurde nur der Kieserit heiss gelöst und die Lauge auf trockenes, gesiebtes Chlorkalium gelassen, welches sich dann während des Erkaltens der Lauge in Schönit umsetzte.

Neben diesen Arbeiten liefen Versuche mit einem im Leopoldshaller Schachte gefundenen sogenannten „harten Salz“, welches be-

<sup>1)</sup> Dasselbe wurde im August gleichen Jahres ertheilt und hatte zur Folge, dass ein Jahr später Hr. Dr. Clemm diesen Process in ein umfangreiches Patentgesuch einschloss. Siehe Wagner's Jahresbericht 1864 p. 256.

<sup>2)</sup> Der Kürze wegen wollen wir dies Doppelsalz ( $K_2SO_4 + MgSO_4 + 6H_2O$ ) später immer Schönit nennen.

<sup>3)</sup> 1864 in der Fabrik von Vorster und Grüneberg in Stassfurt.

stand aus Sylvin (KCl), Kieserit und Kochsalz und beim Lösen und Krystallisiren auf einfache Weise den Schönit ergab. Bald darauf wurde der Kainit gefunden, welcher den Schönit schon fertig gebildet enthielt und nunmehr das geeignetste Material zu bilden schien. Aber der Kainit wurde hoch im Preise gehalten, ergab, weil er ganz gelöst wurde, viel Mutterlauge, mit der man nicht gut umzugehen wusste, weil dieselbe in der Siedehitze durch gegenseitige Zersetzung von Chlormagnesium und schwefelsaurem Kalium, schwefelsaures Magnesium und Chlorkalium ergab. Zwar wurden später<sup>1)</sup>, um die Mutterlauge unterhalb der Siedehitze abzdampfen, sehr grosse flache Pfannen angelegt, welche mit Schmauchfeuer betrieben wurden; auch wurden sogenannte mechanische Evaporateurs angeschafft, welche durch Oberflächenverdunstung rotirender hohler Kupferlinsen, die von gebrauchtem Dampf durchströmt wurden, die Lauge bei niedriger Temperatur verdampfen, aber diese langsame Verdunstung der Lauge erwies sich doch verhältnissmässig als so kostspielig, dass sie der Rentabilität des Verfahrens Eintrag that. Trotz des scheinbar am meisten geeigneten Materials Kainit blieb die Fabrikation von Schönit aus Kieserit und Chlorkalium lange Zeit hindurch obenan; sie wurde ausser von der Firma des Verfassers<sup>2)</sup> von den Firmen Wünsche und Göring, Leopoldshall, und Andrae und Grüneberg, Stettin, ausgeführt.

Der auf die eine oder andere Weise dargestellte Schönit musste nun in schwefelsaures Kalium umgewandelt werden und hierzu diente ausschliesslich das vom Verfasser bereits im Jahre 1862 aufgestellte Princip, die Zerlegung mit Chlorkalium. Zwei Wege waren es, die man hierzu einschlug, zwei gerade entgegengesetzte zwar, aber beide führten zum Ziele. Der eine war derjenige von Dr. Schmidtborn zuerst<sup>3)</sup> fabrikmässig durchgeführte: Heisses und concentrirtes Lösen des Schönits und Einwirkung der erhaltenen Lauge auf äquivalente Mengen trockenen Chlorkaliums, welches sich während des Erhaltens der Lauge in schwefelsaures Kalium umsetzte, oder Maceration des Schönits in Auslaugegefässen mit einer kaltgesättigten Chlorkaliumlösung, bis der ganze Schönit in schwefelsaures Kalium verwandelt war. Letzteres von F. Michels<sup>4)</sup> zuerst ausgeführt.

Die Behandlung der Mutterlauge war in beiden Fällen dieselbe, stets aber schwierig, weil der starke Gehalt der Lauge an Chlormagnesium, einem Zersetzungsprodukt des Schönits, wie bereits oben erwähnt, in der Siedehitze auf das in der Lauge befindliche schwefelsaure Kalium einwirkte und dasselbe in Chlorkalium verwandelte,

1) In der Fabrik von Vorster und Grüneberg in Stassfurt.

2) Vorster und Grüneberg in Stassfurt.

3) Fabrik von Vorster und Grüneberg in Stassfurt.

4) Desgleichen siehe Wagner, Jahresbericht 1869, 242.

welches mit dem gebildeten schwefelsauren Magnesium dann Salzniederschläge ergab, die leicht anbrannten und schwierig zu behandeln waren, trotzdem sie eigentlich, falls die angewandten Rohstoffe rein waren, leicht hätten wieder in Schönit verwandelt werden können, wenn man dieselben richtig gattirt und in der Kälte hätte aufeinander einwirken lassen. Genug, die Verarbeitung der Mutterlauge war stets das Hinderniss einer rentablen Fabrikation, wenn auch sonst der Process glatt und elegant verlief, und das erzielte Fabrikat ( $K_2SO_4$ ) von vorzüglicher Reinheit war. — Mit dem Erscheinen des neuen Patentgesetzes vom Juli des Jahres 1877 begann nun ein Streben nach neuen Methoden, aus dem Stassfurter Rohsalze das Doppelsalz Schönit und schwefelsaures Kalium darzustellen. 20 Patente auf verschiedene Verfahren liefern den Beweis, wie dringlich die Nothwendigkeit, von Stassfurt aus den Markt mit schwefelsaurem Kalium zu versorgen, empfunden ward.

Wollte Verfasser unternehmen, diese grosse Anzahl Verfahren für Darstellung von schwefelsaurem Kalium aus den Stassfurter Salzen zu kritisiren, so würde dies sicher eine undankbare Aufgabe sein. Dennoch möge ihm gestattet sein, aus dem Uebermass von zu Tage getretenen Ideen einzelne hervorzuheben, welche seiner Ansicht nach Beachtung verdienen. Vor Allem scheint es geboten zu sein, die Fabrikation des Schönits resp. schwefelsauren Kaliums mit Aufwand von einer möglichst geringen Menge Wassers zu betreiben und die abfallende Lauge so arm an Kalium, oder, was damit gleichbedeutend so reich an Chlormagnesium zu gewinnen, wie dies möglich ist.

Von diesem Gesichtspunkte aus möchte das Verfahren des Verfassers R.-P. 5607, welches anfbereiteten Carnallit mit Kieserit in dem entsprechenden Aequivalentverhältnisse mit einander nass vermahlen lässt und den erhaltenen Salzbrei einer systematischen Auslaugung unterwirft, bis derselbe fast frei von Chlorverbindungen ist, das concentrirteste zu nennen sein. Bei Verwendung von Kainit als Rohmaterial dürfte das Verfahren von Borsche und Bringes R.-P. 10701, welche den Kainit bei einer Temperatur von  $80^\circ$  lösen und hierbei einen aufsteigenden Strom heissen Wassers anwenden, der in den vollgefüllten Lösegefässen sich nach und nach vollständig sättigt und beim Erkalten Schönit auskrystallisiren lässt, zu empfehlen sein; aber auch dasjenige von Dupré und Hake R.-P. 6053, welche den umgekehrten Weg einschlagen und durch eine Bittersalzlösung Chlormagnesium und Steinsalz aus dem feingemahlten Kainit auslaugen und Schönit, freilich mit Unlöslichem gemengt, zurücklassen, hat unzweifelhaft viel für sich. Für Verarbeitung der bei Darstellung des Schönit, wie des schwefelsauren Kali verbleibenden Mutterlauge sollten die Verfahren von R. Grüneberg R.-P. 10753 und von Dr. Bernardi R.-P. 12498, welche die Lauge nicht direkt ver-

dampfen, sondern dieselbe in der Chlorkaliumfabrikation verwenden, angemessen erscheinen. Auch das Verfahren von Dupré und Hake R.-P. 8021; Kainit mit Kalk zu mengen, hierdurch das schwefelsaure Magnesium zu fällen und schwefelsaures Kali aus der erhaltenen Lauge durch Verdampfung zu gewinnen, mag ökonomisch verwerthbar sein. Nach Ansicht des Verfassers aber liegt in der Combination verschiedener der genannten Verfahren die Lösung der Aufgabe und würde sich vor Allem empfehlen eine Combination des obengenannten Verfahrens von Dr. Borsche oder des zuerst genannten von Dupré und Hake 6053 mit denjenigen von Dr. Bernhardt oder R. Grünberg. Ein Erfolg würde aber nur ein solches Verfahren zu nennen sein, welches schwefelsaures Kalium aus Stassfurter Salzen um ein wesentliches billiger herstellen lässt, als dies durch Zerlegen des Chlorkaliums mittelst Schwefelsäure in Sulfatöfen unter Mitberechnung der hierbei gewonnenen Salzsäure zu erreichen ist<sup>1)</sup>.

Es ist möglich, dass die Stassfurter Industriellen zu diesem Ziel gelangen, wenn denselben stets, wie es augenblicklich bereits der Fall ist, das Kalium in der schwefelsauren Verbindung des Kainit billiger geliefert wird, als in der Chlorverbindung des Carnallits<sup>2)</sup>.

Die Mittel, eine Sulfatindustrie in Stassfurt entstehen zu lassen, werden demnach heute lediglich in den Händen der vereinigten Rohsalzschächte liegen, und würde zu wünschen sein, dass diese dasjenige durchführen, was, allgemein aufgefasst, der deutschen chemischen Industrie am meisten frommt.

## 221. Edmund O. v. Lippmann: Ueber das Vorkommen von Malonsäure in den Inkrustationen der Verdampfapparate.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Vor einiger Zeit habe ich mitgetheilt, dass sich in den Inkrustationen der Verdampfapparate die Kalksalze verschiedener organischer Säuren vorfinden, und habe von diesen die Aconitsäure und Tricarballoxyäure isolirt, deren mehrfaches Vorkommen kurz darauf auch von Herrn Weyr bestätigt wurde. Ich habe nun die Untersuchung solcher Niederschläge fortgesetzt, und es ist mir gelungen, aus den-

<sup>1)</sup> Cfr. A. W. Hofmann, Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehntes. Braunschweig, im März 1875, 405.

<sup>2)</sup> Heute kosten 16 pCt. Chlorkalium im Carnallit ungefähr eben so viel wie 20 pCt. Chlorkalium, berechnet aus den 24 pCt. schwefelsaurem Kalium des Kainits, so dass allen Erntes Versuche gemacht werden, das werthvollere schwefelsaure Kalium des Kainits in Chlorkalium umzuwandeln. Die Patentanmeldung H. Böke 4955 hat bereits diese Reaktion zum Gegenstande.