

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige

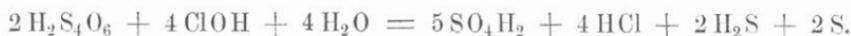
Sulfat, Salzsäure, Leblancverfahren

Lunge, Georg

Braunschweig, 1894

Zweites Kapitel. Analyse der Rohmaterialien und Producte der
Sodafabrikation

sauren Salzen, unter Bildung von Schwefelsäure und Abcheidung von Schwefel, Schwefelwasserstoff entwickelt:



Sehr wichtig für die Photographie ist der Umstand, daß eine Lösung von Natriumthiosulfat das Chlorsilber mit Leichtigkeit, Brom- und Jodsilber etwas schwieriger löst.

Zweites Capitel.

Analyse der Rohmaterialien und Producte der Sodafabrikation.

Wir behandeln hier nur die im vorigen Capitel beschriebenen Körper; die Analyse der bei der Fabrikation entstehenden Zwischenproducte, Laugen u. sind an ihrem Orte beschrieben worden. In Bezug auf weitere als die hier gegebenen Einzelheiten möge auf folgende Werke verwiesen werden:

- Lunge, Taschenbuch für die Soda-, Potasche- und Ammoniakfabriken; herausgegeben im Auftrage des Vereins deutscher Sodafabrikanten, unter Mitwirkung von Stroop, Jacobsen, Richters, Schwab und Siermann. 2. Aufl. Berlin 1893.
- Post, Chemisch-technische Analyse, 2. Aufl., 1. Bd., Braunschweig 1888 bis 1889. (Die hier einschlägigen, sehr werthvollen Artikel sind von M. Liebig verfaßt.)
- Boeckmann, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. I, 3. Aufl., Berlin 1893. (Die einschlägigen, sehr ausführlichen und berücksichtigungswerthen Artikel sind von Boeckmann selbst geschrieben.)
- Krauch, Prüfung der Reagentien auf ihre Reinheit. Berlin 1891.
- Ferner die grundlegenden allgemein analytischen Werke von Fresenius, Mohr=Classen, Cl. Winkler u. A.

Analyse des Kochsalzes.

Eine vollständige Analyse des Kochsalzes wird in den Sodafabriken sehr selten ausgeführt. Wenn man das Salz stets von derselben Bezugsquelle empfängt, so begnügt man sich meist einfach mit einer Bestimmung der Feuchtigkeit, und bei trockenem, reinem Steinsalz kann auch diese unterbleiben. In anderen Fällen muß man freilich auf die Nebenbestandtheile untersuchen, von dem das als Gyps oder Anhydrit anwesende Calciumsulfat der wichtigste ist. Nächst diesem kann man auf Magnesia prüfen; ein Ueberschuß von Schwefelsäure über die für Kalk und Magnesia nöthige Menge wird als Natriumsulfat berechnet. Unlösliche Substanz (Thon u. dergl.) sollte eigentlich in einem Fabriksalze nie in merklicher

Menge vorkommen. Auf Kali, Eisen u. s. w. wird man nur in ganz ausnahmsweisen Fällen zu prüfen haben.

Das Wasser bestimmt man durch ganz allmähliges Erhitzen von 5 g in einem Platintiegel, wobei der Tiegel bedeckt sein muß, um Verlust durch Verknistern (S. 2) zu vermeiden; zuletzt bringt man ihn auf einige Minuten zum schwachen Glühen. Nach Voemann (3. Aufl., I, 291) soll man einen möglichst reinen Platintiegel anwenden und das Ganze auf einen Bogen schwarzen Glanzpapiers stellen; man könne dann die Verluste auf 0,1 Proc. reduciren. Für Betriebsanalysen, namentlich bei sehr wasserreichem Salze, empfiehlt er das Salz im vollkommen trockenen Erlemeyer-Kolben von 250 ccm Inhalt mit aufgesetztem Trichter abzuwägen und mehrere solcher Kolben gleichzeitig auf einem Sandbade von 40×20 cm bei 140 bis 150° zu erhitzen; nach drei bis vier Stunden ist das als „Feuchtigkeit“ vorhandene Wasser entwichen, und kann durch Wiederwägen der erkalteten Kolben bestimmt werden; hierauf kann man noch auf dem Drahtneze weiter erhitzen, um das „chemisch gebundene Wasser“ (z. B. vom Gyps) zu entfernen, dessen Menge jedoch häufig unter 0,1 Proc., selten über $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ Proc. beträgt, weshalb man diese Operation für gewöhnlich lassen kann.

Zur Bestimmung des Chlors fällt man die filtrirte Lösung nach Zusatz von reiner Salpetersäure mit Silbernitrat und bestimmt das Gewicht des Chlor-silbers; oder aber schneller, wenn auch nicht ganz so genau, titirt man die neutrale Lösung nach Zusatz von ein wenig gelbem Kaliumchromat mit Zehntel-Normal-silberlösung, bis der anfänglich weiße Niederschlag auch nach längerem Umschütteln schwach, aber deutlich rosa gefärbt ist. Von der verbrauchten Menge der Silberlösung zieht man 0,2 ccm als für die Färbung verbraucht ab, und rechnet für jedes Cubikcentimeter der übrigen Menge 0,00355 g Cl oder 0,00585 g NaCl. Manchem gelingt es nicht, den Umschlag genügend deutlich zu sehen, und es wird dann ein viel zu großer Ueberschuß von Silbernitrat gebraucht, also ein zu hohes Ergebniß gefunden.

Viel deutlicher als mit Kaliumchromat ist der Umschlag in roth bei Natriumarseniat; hier wird nur ein einziger Tropfen der Silberlösung im Ueberschuß gebraucht.

Zur Bestimmung von Kalk löst man, wenn nöthig, mit Zusatz von verdünnter Salzsäure in der Wärme, um sicher alles Calciumsulfat in Lösung zu bringen, filtrirt vom Thon u. dergl. ab, fällt den Kalk mit Ammoniak und Ammoniumoxalat und wägt den Niederschlag nach heftigem Glühen als CaO, das man als solches oder gleich als CaSO₄ (1 Thl. CaO = 2,4286 Thle. CaSO₄) in Rechnung stellt. Die Magnesia wird aus dem Filtrate von Calciumoxalat als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt und wird zunächst als MgSO₄ ver-rechnet, oder wenn die (zuerst jedenfalls für CaO und dann erst für MgO zu beanspruchende) Schwefelsäure dafür nicht ausreicht, als MgCl₂. Ueber Bestimmung der Schwefelsäure vergl. Bd. I, S. 43.

J. und S. Wiernik (Zeitschr. f. angew. Chemie, 1893, S. 43) machen darauf aufmerksam, daß im Kochsalze und den Salzsoolen das Magnesiumchlorid direct bestimmt werden sollte, da nach der oben beschriebenen üblichen Berechnungs-

methode ganz von der Wahrheit abweichende Resultate erhalten werden können. Sie extrahiren daher das getrocknete Kochsalz mit absolutem Alkohol (0,796 specifisches Gewicht), der nur das Chlormagnesium löst, so lange als sich in den Auszügen noch Chlor nachweisen läßt, und bestimmen in den vom Alkohol befreiten Auszügen entweder die Magnesia als Pyrophosphat oder das Chlor durch Titriren (was auf $MgCl_2$ stimmen soll). Ferner wird in der ursprünglichen Lösung die gesammte Menge von Magnesia, Chlor, Schwefelsäure und Kalk wie gewöhnlich bestimmt. Die Schwefelsäure verrechnet man zuerst auf Kalk, sodann auf den Ueberschuß der Magnesia über die bei der directen Bestimmung des $MgCl_2$ gefundene Menge; ein etwa bleibender Rest von Schwefelsäure wird als Natriumsulfat berechnet. Die dem gefundenen $MgCl_2$ entsprechende Chlormenge zieht man von dem Gesammtchlor ab und berechnet das übrige Chlor als $NaCl$.

Eisenoxyd und Thonerde werden sehr selten in bestimmbarern Mengen vorkommen; sollte dies der Fall sein, so findet man sie in der vom unlöslichen Rückstande abfiltrirten salzsauren Lösung durch Zusatz von kohlenstoffreiem Ammoniak, also vor Fällung des Kalkes als Oxalat. Man wägt am besten Eisenoxyd und Thonerde gemeinschaftlich und bestimmt das Eisen für sich in einer besonderen, durch reines Zink reducirten Probe mittels Chamaeleons.

Die Analyse von denaturirtem Salz, die in Sodafabriken selten vorkommen wird, ist bei Voeckmann, 3. Aufl., I, S. 294, beschrieben.

Analyse der Salzsoolen. Obwohl für die in diesem Bande zu beschreibenden Verfahren nur festes Salz in Verwendung kommt, und Salzsoolen nur für die im 3. Bande zu beschreibenden Verfahren von Wichtigkeit sind, so sei doch des Zusammenhanges wegen ihre Prüfung hier erwähnt. Man bestimmt darin natürlich zunächst das specifische Gewicht unter Beobachtung der Temperatur. Aus dem auf Normaltemperatur reducirten specifischen Gewichte kann man bei sehr reinen Soolen schon nach der Tabelle S. 4 den Gehalt an Kochsalz genügend genau ablesen, und wohl auch bei unreineren Soolen, deren Zusammensetzung ja bei derselben Herkunft nicht sehr zu wechseln pflegt, sich über die Gleichmäßigkeit des Gehaltes genügend unterrichten.

Bei genauer zu analysirenden Soolen bestimmt man Chlor, Schwefelsäure, Kalk und Magnesia nach den oben erwähnten Methoden, eventuell auch Thonerde und Eisenoxyd. Die Berechnung auf $NaCl$, $CaSO_4$, $MgSO_4$ und $MgCl_2$ geschieht wie oben. Man vergleiche hierüber besonders auch die Bemerkungen von J. und S. Wiernik, deren directe Bestimmungsmethode für $MgCl_2$ an dem auf dem Wasserbade getrockneten Abdampfrückstande ausgeführt werden muß.

In den Soolen kommen Kalk, Magnesia und Eisen auch als Bicarbonate vor. Man untersucht auf diese in einer besonderen Probe, indem man 500 cem in einer Porzellanschale bis auf $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{5}$ des ursprünglichen Volumens einkocht, den entstehenden Niederschlag nach dem Auswaschen in Salzsäure auflöst und darin Ca, Mg und Fe in bekannter Weise bestimmt. Man berechnet diese Salze als normale Carbonate ($CaCO_3$ zc.) und zieht sie von den anderweitig gefundenen

Gesammtmengen ab. Für Betriebsanalysen genügt es, den wie oben durch Ein-
kochen erhaltenen und ausgewaschenen Niederschlag auf dem Filter in Normal-
salzsäure zu lösen, diese mit Normalnatron und Methylorange zurückzutitriren und
für jedes Cubiccentimeter verbrauchter Normalssäure 0,050 g CaCO_3 in Rechnung
zu stellen.

Analyse des Natriumsulfats.

Reines Sulfat soll vollkommen weiß sein, sich klar in Wasser lösen, neutral
reagiren, mit Silbernitrat kein Chlor zeigen, mit Schwefelwasserstoff, Schwefel-
ammonium, kohlensaurem Natrium oder Ammonium, Ferrocyankalium keine
Fällungen geben. Das technische Sulfat wird folgendermaßen geprüft. Man unter-
sucht meist nur auf die fremden Bestandtheile und berechnet das reine Na_2SO_4
aus der Differenz. Wenn es sich nur um die Untersuchung für den eigenen
Gebrauch (zu Soda) handelt, wo sie eigentlich nur eine Controlprobe für die
Fabrikation ist, so genügt folgendes einfache Verfahren: man wägt 20 g Sulfat
ab, löst es in 250 ccm warmem Wasser, nimmt mit einer Pipette 50 ccm heraus
und neutralisirt nach Zusatz von Lackmüstinctur oder Methylorange mit Normal-
natron zur Bestimmung der „freien Säure“, die man meist als SO_3 berechnet (wo-
nach jedes Cubiccentimeter Normalnatron 1,00 Proc. „freier Säure“ entspricht).
In Wirklichkeit kann natürlich die „freie“ Säure auch freie HCl , sowie die Hälfte
der Schwefelsäure in NaHSO_4 , ferner sauer reagirende Eisen- und Thonerdesalze
bedeuten¹⁾. Man kann den Einfluß der letzteren Salze ganz vermeiden, indem
man gar keinen Indicator braucht und Normalnatron zusetzt, bis die ersten
Flocken eines bleibenden, sich beim Umschütteln nicht wieder auflösenden Nieder-
schlages erscheinen, an welchem Punkte die wirklich freie Säure, sowie diejenige
des NaHSO_4 gesättigt ist. Dies ist keine absolut genaue, aber für die Zwecke
der Praxis ausreichende Methode.

Ehlor-natrium bestimmt man, indem man in der obigen Lösung nochmals
50 ccm heranspipettirt, mit genau derselben Menge Normalnatron versetzt, wie
sie für die „freie Säure“ verbraucht worden ist, einige Tropfen einer Lösung von
gelbem Kaliumchromat zusetzt und mit Silbernitratlösung auf roth titriert. Eine
 $\frac{1}{10}$ -Normallösung von AgNO_3 zeigt dann pro ccm 0,146 Proc. NaCl ; doch
muß man immer 0,2 ccm als zu viel verbraucht abziehen. Man kann hier auch
eine besondere Silberlösung anwenden, die im Liter 2,906 g AgNO_3 enthält und
pro ccm 0,001 mg NaCl anzeigt.

Handelt es sich um eine Analyse für den Verkauf, so muß man
etwas genauer verfahren. Man calcinirt 10 g in einer Porzellanschale unter
Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat und wiegt zurück, wodurch man das
Wasser + der freien Säure bestimmt. Letztere wird für sich allein in einer
frischen uncalcinierten Probe wie oben bestimmt. Das calcinirte Sulfat wird in
Wasser aufgelöst und filtrirt, der Rückstand gewogen, mit Salzsäure behandelt

¹⁾ Der Einfluß der letzteren Salze auf die Indicatoren in der Kälte ist unregel-
mäßig; bei ihrer geringen Menge kommt hierauf im vorliegenden Falle nicht viel an.

und das Eisen darin bestimmt (fast immer ohne Trennung von etwa vorhandenen geringen Mengen von Thonerde); das Uebrige wird als Sand verrecknet. In dem Filtrate wird dann noch das Chlor wie oben bestimmt; dann auch der Kalk durch Fälln mit Ammoniumoxalat.

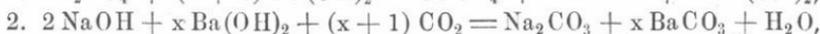
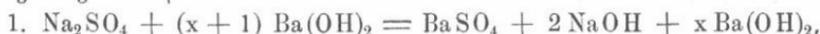
Es ist jedoch vorzuziehen, das Calciniren ganz zu unterlassen und folgendermaßen zu verfahren: Man trocknet bei 100° , wobei keine Säure fortgeht, wägt, löst in Wasser, bestimmt das Gewicht des Rückstandes (Sand + etwas Eisenoxyd) und in der Lösung, welche auf ein bekanntes Volum gebracht wird, bestimmt man in verschiedenen Portionen freie Säure, Chlor, Kalk (als Gyps zu verrecknen), Eisen *rc.* Dabei läuft man keine Gefahr, HCl auszutreiben. In manchen westenglischen Fabriken wird einfach 0,75 Proc. für Kieselsäure und Eisenoxyd gerechnet, dann freie Säure und unzersetztes NaCl bestimmt und der Rest als Na_2SO_4 angenommen; um den Kalkgehalt kümmert man sich nicht, was natürlich ganz unzuverlässig ist; schon bei Anwendung von Siedesalz kommt oft über ein Procent CaSO_4 vor, und bei Steinsalz noch mehr.

De Koninck (Revue universelle 35, 366; 39, 394; Stohmann=Kerl, 3. Aufl. 5, 298) wendet folgende Analysemethode an: Er löst 50 g Sulfat auf und filtrirt in einen Literkolben; der Rückstand wird ausgewaschen und gegläht. Vom Filtrate, welches auf 1 Liter gebracht wird, werden 300 ccm zur Bestimmung der freien Säure durch Titriren mit Ammoniak gebraucht; man setzt davon zu, bis die durch Lackmus geröthete Flüssigkeit sich bläut und das Eisenhydroxyd sich niederzuschlagen beginnt; man setzt noch etwas mehr Lackmustrinctur zu und wieder titrirte Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit eben röthlich wird. — Thonerde und Eisenoxyd werden bestimmt durch Zusatz von Chlor- oder Bromwasser zu 200 ccm=Lösung, Fälln durch Ammoniak, Filtriren *rc.* Aus dem Filtrate wird durch Ammoniumoxalat der Kalk gefällt, nach dem Auswaschen und Glähen durch Schwefelsäure in Calciumsulfat verwandelt und als solches gewogen. Oder man kann alle drei zusammen bestimmen, ohne Abfiltriren der Thonerde und des Eisenoxydes, wobei nach dem Zuzage von Schwefelsäure und Glähen doch wieder Al_2O_3 , Fe_2O_3 und CaSO_4 erhalten werden. — Das Chlornatrium wird wie gewöhnlich durch titrirtes Silbernitrat in 100 ccm mit Kaliumchromat als Indicator bestimmt, wobei durch Boraxlösung die Wirkung der freien Säure neutralisirt wird. — Die Wasserbestimmung durch Erhitzen auf 100° hält de Koninck für ungenau, weil einmal bei dieser Temperatur noch Wasser zurückgehalten wird, andererseits das Bisulfat schon auf das Kochsalz wirkt und Salzsäure entbindet; er bestimmt daher das Wasser indirect durch Erhitzen von 2 g Sulfat im bedeckten Platintiegel bis zum Schmelzen, wobei Wasser, Schwefelsäure und Salzsäure fortgehen (Zusatz von Ammoniumcarbonat wäre dabei jedenfalls anzurathen), und zieht von dem Verluste erstens die „freie“ Schwefelsäure ab und rechnet zweitens für jede 117 Thle. zersetztes Kochsalz (durch Auflösen und Titriren des noch vorhandenen Kochsalzes zu bestimmen), für welche $2\text{HCl} = 73$ Thle. entweichen, 25 Thle. noch zu, da dazu 98 Thle. H_2SO_4 verwendet worden sind, also auf 1 NaCl 0,214.

Isbert und Venator (Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, S. 66) lösen etwa 2 g der Probe in wenig heißem Wasser, setzen etwas Ammoniak und Am-

moniumcarbonat hinzu, filtriren den Niederschlag ab, lösen denselben wieder in Salzsäure, fällen wie zuvor und waschen mit heißem Wasser; Filtrat und Waschwässer brauchen nicht über 100 ccm zu betragen. Im Niederschlage bleiben Unlösliches, Eisenoxyd, Thonerde, Calcium- und Magnesiumcarbonat. Die (direct in eine Platinschale abfiltrirte) Lösung, die sämmtliches Sulfat nebst Kochsalz und „freier Säure“ (d. h. natürlich Ammoniumsulfat) enthält, wird auf dem Wasserbade mit Zusatz von ein wenig Schwefelsäure eingedampft, schwach gegläht, bis alles Ammoniaksalz verjagt ist, und gewogen. Von dem gefundenen Gewichte wird dasjenige des in der ursprünglichen Probe titrimetrisch gefundenen Chlornatriums, auf Na_2SO_4 berechnet, abgezogen, der Rest giebt das ursprünglich vorhanden gewesene Na_2SO_4 .

Größmann (Chem. News. 1880, 41, 114) löst 3,55 g Sulfat in einem 500 ccm Kolben auf, setzt 30 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Barythydrat zu, füllt bis zur Marke und schüttelt um. 250 ccm des klaren Theiles der Flüssigkeit werden in einen Kolben gebracht, 10 Minuten lang Kohlenensäure durchgeleitet und zur Zersetzung des Bariumbicarbonats gekocht. Nach Abkühlung verdünnt man auf 500 ccm und filtrirt. 250 ccm des Filtrates (also $\frac{1}{4}$ der ursprünglichen Menge) wird dann mit Normal säure titrirt. Da folgende Vorgänge eingetreten sind:



so ist die Menge des schließlich durch Titration gefundenen Natriumcarbonats äquivalent mit der des ursprünglich vorhandenen Natriumsulfats. Man muß allerdings Correctionen für einen Gehalt des angewendeten Baryts an Bariumnitrat und für das Volum der Niederschläge u. s. w. machen, wodurch die Operation complicirt und unsicher wird; in der That findet Größmann einen ihm unerklärlichen constanten Fehler von 1,3 Proc., den er bei seinen Berechnungen dem gefundenen Resultate zuschlägt. Eine genauere Untersuchung dieser Methode wäre erwünscht, da sie die Annehmlichkeit hat, daß dabei nur die Schwefelsäure des Natrons, aber nicht die freie und mit Kalk, Eisen und Thonerde verbundene Schwefelsäure bestimmt wird, was die Werthbestimmung des Sulfats außerordentlich abkürzt.

Analyse des Bisulfats.

Mit diesem Namen (im Englischen mit „nitre-cake“) bezeichnet man den Rückstand von der Salpetersäurefabrikation, der ein Gemenge von normalem und saurem Natriumsulfat in sehr wechselnden Verhältnissen ist. Für technische Zwecke bestimmt man darin meist nur den Gehalt an „freier“ Schwefelsäure (d. h. der als wirkliches Bisulfat vorhandenen), um zu berechnen, wie viel Kochsalz man zur Neutralisirung derselben in der Sulfatpfanne (Cap. 4) braucht. Hierzu genügt die Titration einer größeren Durchschnittsprobe mit Normal salz säure ohne Anwendung einer Indication, bis eine gelbe Färbung oder Flocken eines Niederschlages auftreten. Daneben wird man manchmal den Eisengehalt und den, stets sehr geringen, Gehalt an Salpetersäure, letzteren mittelst des Nitrometers (Bd. I, S. 167), bestimmen.

Analyse der Salzsäure.

Die Bestimmung des Chlorwasserstoffs in der Salzsäure geschieht namentlich in der Technik häufig nur durch das Aräometer nach den Tabellen des specifischen Gewichtes (S. 36). Es ist aber dort schon darauf aufmerksam gemacht worden, daß die Verunreinigungen der käuflichen Salzsäure oft sehr irrige Resultate der aräometrischen Gehaltsbestimmung hervorrufen, auch wenn man diese, wie es sich von selbst versteht, bei 15° vorgenommen oder auf diese Temperatur reducirt hat. Es ist daher in vielen Fällen eine directe Analyse nicht zu umgehen. Diese kann oft auf acidimetrischem Wege, d. h. durch Titiren mit Natronlauge, vorgenommen werden, ganz wie bei der Schwefelsäure (Bd. I, S. 150), worauf hier verwiesen werden soll. Doch geht dies nur an, wenn eine von Schwefelsäure so gut wie freie Säure vorliegt, oder aber, wenn ein mäßiger Gehalt an Schwefelsäure nichts schadet. Wenn diese Bedingungen nicht zutreffen, so muß eine directe Bestimmung des Chlorwasserstoffs mit Silbernitrat geschehen, entweder auf gewichtsanalytischem oder bequemer auf maßanalytischem Wege. Letzteres geschieht meist nach Neutralisation oder schwacher Uebersättigung mit Soda und Zusatz von ein wenig gelbem Kaliumchromat durch Titrirung mit Zehntelnormal-Silberlösung, wie es auf S. 78 beschrieben ist. Auch die Bestimmung des HCl durch Silberlösung kann noch unrichtige Ergebnisse liefern, wenn nämlich Metallchloride, etwa Chlornatrium oder Eisenchlorid, zugegen wären; doch dürfte dies namentlich bei ersterem kaum je, und auch bei letzterem nur sehr selten in irgend erheblicher Menge eintreten. Auch freies Chlor würde die obige Bestimmung beeinflussen; aber auch dieses ist sehr selten in erwähnenswerther Menge anwesend und ist dann leicht durch die im 3. Bande zu gebenden Methoden zu bestimmen. In Gegenwart von Nitraten giebt die Titrimethode nicht ganz genaue Resultate, weil Silberchromat in Nitraten löslich ist.

Für rauchende Salzsäure geschieht die Abwägung am besten in der Bd. I, S. 795, Fig. 396, gezeigten „Kugelhahnpipette“ von Lunge und Ney.

Die gewöhnlichsten Verunreinigungen der Salzsäure können auf folgende Weise nachgewiesen und bestimmt werden.

Häufig enthält sie schweflige Säure, herrührend von einem Gehalt der Schwefelsäure daran, oder von der Wirkung der Schwefelsäure auf Eisen oder auf organische Substanz. Am einfachsten weist man die schweflige Säure mit Schwefelwasserstoff nach, mit dem sie eine weiße Trübung giebt; es muß jedoch für diese Reaction Chlor und Eisenchlorid abwesend sein. (In minimalen Mengen können diese neben SO_2 bestehen.) Auch giebt bei Gegenwart von schwefliger Säure Zinnchlorür einen gelblichen Niederschlag von SnS_2 .

Quantitativ bestimmen kann man die schweflige Säure durch Titiren mit Jod oder Chamäleon, was aber bei Anwesenheit anderer Verunreinigungen unsichere Resultate geben kann. Man oxydirt dann besser durch die obigen Körper, oder auch durch reines Wasserstoffsuperoxyd, bestimmt die jetzt vorhandene Schwefelsäure durch Chlorbarium und zieht die in einer anderen Probe direct gefundene Menge Schwefelsäure davon ab.

Schwefelsäure kommt als eine der häufigsten Verunreinigungen in der rohen Salzsäure vor; sie wird durch Chlorbarium nachgewiesen und bestimmt. Man muß übrigens hierbei darauf Rücksicht nehmen, daß Bariumsulfat in einem großen Ueberschuß von Salzsäure löslich ist, und daher diesen entweder durch reine Soda (nicht durch Ammoniak!) abstumpfen oder durch Eindampfung entfernen. Auch kann man eine Art colorimetrische Probe durch Vergleichung der durch BaCl_2 verursachten Trübung mit derjenigen in Säure von bestimmtem Schwefelsäuregehalt vornehmen. Für manche Zwecke ist eine völlig oder so gut wie völlig schwefelsäurefreie Salzsäure Bedürfnis, z. B. für die Wiederbelebung der Knochenkohle in den Zuckersabriken; auch für das Abbeizen von Eisenblech zum Zwecke der Verzinkung soll über 1 Proc. SO_3 unangenehm und über $1\frac{1}{2}$ Proc. durchaus verwerflich sein (Kirup).

Zur schnellen, ungefähren Bestimmung der Schwefelsäure in Salzsäure wendet Kirup (Chem. Zeitung 1894, S. 225) folgendes Verfahren an, welches eine Ausbildung der oben erwähnten „colorimetrischen“ Probe darstellt. Man fertigt sich unten geschlossene Glasröhrchen von 6 mm Weite an, die sich oben auf 15 mm erweitern und dann in einen etwas engeren, mit einem Gummistopfen verschließbaren Hals übergehen. Der cylindrische, 6 mm weite Theil ist 250 mm lang und wird mit einer entsprechenden Theilung wie folgt versehen. Man bereitet sich Säuren von bestimmtem Gehalt, indem man je 10 ccm reine Salzsäure mit 0,4, 0,6 u. s. w. bis zu 3 Proc. SO_3 versetzt, erhitzt jedes Muster zum Sieden, spült in die Röhrchen ein, neutralisirt beinahe mit concentrirtem Ammoniak, fällt mit heißer Chlorbariumlösung, schüttelt zwei Minuten und läßt den Niederschlag sich absetzen. An der Stelle des Röhrchens, bis zu der der Niederschlag reicht, macht man mit dem Schreibdiamanten eine Marke, welche gleich den Procentgehalt an SO_3 anzeigt. Hat man einmal die Röhrchen so graduirt, so benutzt man sie später genau wie bei der Graduierung, indem man 10 ccm der zu prüfenden Salzsäure mit verdünntem Ammoniak fast neutralisirt, zum Kochen erhitzt, in eines der Proberöhrchen gießt, 5 ccm gesättigte BaCl_2 -Lösung hinzusetzt, den Hals des Röhrchens mit einem Gummistopfen verschließt, heftig schüttelt und nach fünf Minuten das Volum des Niederschlags abliest. Natürlich kann diese Methode nur zur Betriebscontrole u. dergl. dienen; sie wird auf etwa 0,05 Proc. genau sein.

Chlor findet sich in der Salzsäure sehr gewöhnlich vor, namentlich bei einem Gehalte der zu ihrer Darstellung angewendeten Schwefelsäure an salpetriger Säure. Es wird erkannt durch eine jodkaliumhaltige Stärkелösung, welche dadurch gebläut wird; man muß sich jedoch vorher durch Zusatz von etwas reiner Säure (Salz- oder Schwefelsäure) zu dem Reagens überzeugen, daß es nicht schon durch Ansäuern allein gebläut wird, in Folge eines Gehaltes des Jodkaliums an Kaliumjodat. Noch sicherer ist es, da schon Eisenchlorid aus Jodkalium Jod frei macht, die Säure zu erwärmen und einen Streifen von Jodkalium-Stärkepapier in den Dampf zu halten. Ein sehr genaues Verfahren ist es, die Säure in eine Flasche zu bringen, die Luft durch einen Strom von Kohlenensäure völlig zu verdrängen und mit einem Span völlig blanken Kupfers zu schütteln. Bei Gegenwart von Chlor nimmt die Säure Kupfer auf, das man darin z. B. durch

Ferrocyankalium leicht nachweisen kann. Le Roy (Bull. Soc. Chim. [3] 2, 279) verwendet zum Nachweis von freiem Chlor die Bläuung einer Diphenylaminlösung.

Brom und Jod können als Haloidsäuren in der Salzsäure bei einem Gehalte des Kochsalzes daran vorkommen. Man erkennt sie durch Zusatz von ganz wenig Chlorwasser und Schütteln mit Chloroform, welches alles Brom mit gelber, Jod mit violett-rother Farbe aufnimmt.

Eisenchlorid zeigt sich beim Abdampfen zur Trockne, neben Natron, Kalk, und anderen feuerbeständigen Stoffen, welche mechanisch bei der Glaubersalzdarstellung mit übergerissen werden, oder in dem Condensationswasser enthalten sind. Nach Stas verdichtet jedoch auch ganz reine Säure, welche beim Verdampfen in einer Platinretorte gar keinen Rückstand läßt, beim Abdampfen in offenen Gefäßen in der Luft befindliche Materien und läßt gelben, oft eisenhaltigen Rückstand. Die stark gelbe Farbe der rohen Salzsäure rührt häufig nicht oder nur zum geringsten Theile von Eisen, sondern von organischen Stoffen her. Erkennt wird das Eisen durch Schwefelammonium, Ferrocyankalium oder Rhodankalium, durch letztere beiden Reagentien jedoch nur im Zustande von Sesquichlorid. Bestimmt wird es bei Abwesenheit von Thonerde durch Fälln mit Ammoniak, bei Anwesenheit derselben durch Reduction mit reinem Zink, Zusatz von Mangansulfat und Titriren mit Chamäleon u. s. w.

Nach Venable (Fischer's Jahresh. 1887, S. 546) erkennt man das Eisen in Salzsäure am besten durch Mischen mit einer durch concentrirte Salzsäure blau gefärbten Kobaltnitratlösung, die schon bei Spuren von Eisen grün gefärbt wird.

Arsen ist sehr häufig in der Salzsäure, in Form von $AsCl_3$, herrührend von einem Arsengehalt der Schwefelsäure. Houzeau fand im Mittel 0,1 g $AsCl_3$ im Kilogramm käuslicher Salzsäure; Filhol und Lacassin 1,02 bis 5,007 g As_2O_3 (= 0,8 bis 4,28 As), Glénard 2,5 g As_2O_3 ; H. A. Smith 6,91 g As_2O_3 (= 5,18 As), Hjelt (bei Anwendung desselben Rohmaterials) in Pfannen Säure von 23° B. 0,66, in Dfensäure von 20° 0,14 g As pro Liter. Erkennt wird es im Marsh'schen Apparate; ferner durch die Schwärzung eines Kupferstreifens nach Reinsch, oder durch einen braunen voluminösen Niederschlag mit Zinnchlorür (nach Bettendorf). Zu gleichzeitiger Prüfung auf schweflige und arsenige Säure setzt man nach Hilger (Wagner's Jahresh. f. 1875, S. 445) am besten Jodlösung zu; wird diese entfärbt, so ist entweder SO_2 oder As_2O_3 vorhanden; man setzt dann noch mehr Jodlösung bis zu einem Ueberschuß zu, gießt die Säure in ein Probirrohr, fügt einige Stückchen Zink zu und verschließt das Rohr lose mit einem Kork, in welchem ein Stückchen Silbernitratpapier eingeklemmt ist; war Arsen vorhanden, so schwärzt sich das Papier in Folge der Bildung von AsH_3 ; wenn nicht, so prüft man dann die ursprüngliche Säure noch einmal auf SO_2 , indem man erst die Schwefelsäure mit Chlorbarium ansfällt, dann Jodlösung zu der filtrirten Flüssigkeit bis zur Färbung zusetzt, wo dann bei Gegenwart von SO_2 in der ursprünglichen Salzsäure eine neue Fällung von $BaSO_4$ entsteht.

Nach der Pharmakopöe-Commission wird diese Probe so ausgeführt: Man versetzt 3 ccm Salzsäure mit 6 ccm Wasser und fügt in einem 3 cm weiten

Probirrohre Iodlösung bis zur ganz schwachen Gelbfärbung, darauf einige Stückchen Zink zu, schiebt einen losen Baumwollpfropfen ein und verschließt die Oeffnung des Rohres mit einem Stück Filtrirpapier, das in der Mitte einen Tropfen concentrirter Silbernitratlösung (1:2) enthält. Weder sofort, noch nach $\frac{1}{4}$ Stunde darf die mit Silbernitrat benetzte Stelle eine gelbe, beim Anfeuchten mit Wasser sofort schwarz werdende, noch eine von der Peripherie aus in braun bis schwarz übergehende Färbung annehmen. — Ein anderer Nachweis von Arsen ist folgender. Man überschiebt die Säure vorsichtig mit Schwefelwasserstoffwasser; dann darf weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Einstellen in heißes Wasser (für Arsensäure!) innerhalb einer Stunde ein gelber Ring an der Berührungsschicht entstehen. Empfindlichkeit $\frac{1}{2000}$ Proc. As, bei verdünnter Salzsäure geringer.

L u c k o w (Zeitschr. f. anal. Chem. 1880, S. 1) zeigt, daß durch Elektrolyse das Arsen als dunkelbrauner bis schwarzer, graphitglänzender Niederschlag gefällt wird, der sich in Salzsäure selbst beim Erhitzen nicht löst, wohl aber in concentrirter Salpetersäure und in Natriumhypochlorit.

Z i e g l e r (Fischer's Jahresb. 1880, S. 328) prüft Salzsäure zugleich auf As und SO_2 , indem er das aus derselben mit Zink entwickelte Wasserstoffgas zunächst durch eine sehr verdünnte ammoniakalische Kupferlösung leitet, die den aus SO_2 gebildeten H_2S anzeigt, und darauf durch eine schwache Silberlösung, die den Arsenwasserstoff zerlegt.

K r e t z s c h m a r (Chem.-Ztg. 1891, S. 299) bestimmt das Arsen in Salzsäure wie folgt. Man sättigt sie nach Verdünnung annähernd mit Soda, versetzt mit Ammoniak und gelbem Schwefelammonium, übersättigt mit reiner Salzsäure, leitet unter Erhitzung auf dem Wasserbade Schwefelwasserstoff ein, wobei schon nach Stunden alles Arsen ausgefällt ist, und wäscht das Schwefelarsen aus. Dieses wird dann durch Kalilauge und Brom in Lösung gebracht, und die schwach saure Lösung durch Ammoniak und Magnesiummischung ausgefällt; der Niederschlag wird sehr gut ausgewaschen, auf dem Filter in verdünnter Salpetersäure gelöst, das Filtrat in einer Platinschale eingedampft und das Magnesiumpyrosulfat schließlich zur Rothgluth erhitzt.

Für gewöhnlich wird das in dem „Taschenbuche für Sodafabrikation“ beschriebene Verfahren genügen, wobei man zur Reduction des Arsenpentachlorids in der Salzsäure zuerst mit SO_2 behandelt, dann durch H_2S das As_2S_3 fällt, gut auswäscht, in Ammoniak löst, die Lösung in einem Glas- oder Porzellan-schälchen verdunstet, das As_2S_3 bei 100° trocknet und wägt. 1 Thl. As_2S_3 entspricht 0,60975 As oder 0,80488 As_2O_3 .

S c h r ö d e r (Chem.-Ztg. 1885, S. 857) hat in als „rein“ von Drogenhandlungen verkaufter Salzsäure, die nach seiner Ansicht als Nebenproduct bei der Fabrikation von Anilinfarbstoffen dargestellt worden war (?), so viel organische Substanz gefunden, daß sie einen fäulnißartigen Geruch besaß und bei großer Verdünnung noch Kaliumpermanganat sofort entfärbte.

Selen kommt sehr häufig in der Salzsäure vor, herkommend von selenhaltiger Schwefelsäure (vergl. z. B. K i e n l e n, Bull. Soc. Chim. 1882, p. 40),

nach Divers (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 33) entstehend aus dem in der Schwefelsäure gelösten Selenoxyd:



Das Selen kann bei der Prüfung auf Arsen nach der Probe von Reinsch irreführen, da es dem Kupferbleche dieselbe Farbe wie Arsen giebt; erhitzt man jedoch das Blech in einer trockenen Probirröhre, so bekommt man ein Sublimat, das sich in Schwefelsäure mit braungrüner Farbe löst (Drinkwater, Fischer's Jahressb. 1884, S. 348).

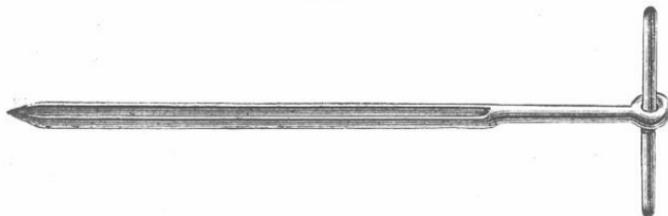
Nach brieflicher Mittheilung von Dr. Reidemeyer aus Schönebeck finden sich rothbraune Abfälle von zuweilen sehr reinem Selen aus der Dfensäure, jedoch nie aus der Pfannensäure.

Analyse der Handelsjoda.

Vollständige Analysen, wie solche im 13. Capitel angeführt werden, brauchen in einer Sodafabrik nur sehr selten ausgeführt zu werden; die Anweisung dafür folgt unten. Für die tägliche Betriebscontrole genügt es, wenn eine Durchschnittsprobe pro Mann und Schicht auf Alkalinität und Natriatron, bei sehr kaustischen Producten auch auf das Verhalten gegen Jodlösung untersucht wird. Auch für die Handelsjoda wird nur ausnahmsweise mehr verlangt.

Daß man schon beim Probenziehen Sorgfalt üben muß, um ein wirkliches Durchschnittsmuster zu erhalten, ist an sich selbstverständlich; es muß aber noch besonders darauf aufmerksam gemacht werden, daß ungemahlene Asche nicht ganz leicht so zu bennustern ist, daß man ein ganz zuverlässiges Resultat bis z. B. auf Viertelprocente garantiren kann, weil die Klumpen und das feine Pulver in der Stärke von einander abweichen; nur durch Entnahme von sehr großen Mustern kann man ungefähr das gleiche Verhältniß zwischen Pulver und Stückchen treffen. Zum Probenziehen aus Fässern (bei gemahlener Soda) bedient man sich eines eigenen eisernen oder stählernen Instrumentes, welches man, nachdem durch einen Centrumbohrer ein 30 mm weites Loch in einen der Faßböden gebohrt worden ist, mit schraubenförmiger Bewegung so weit wie möglich in das Faß hineinbohrt, wobei sich sein Hohlraum mit den verschiedenen Schichten der Soda füllt, und dann mit einmal herauszieht. Fig. 11 zeigt diesen Probenbohrer. Er muß immer rostfrei und blank gehalten werden.

Fig. 11.



Am bequemsten für die Analyse ist es, wenn man eine größere Quantität der Soda auflöst, als man gerade zur Analyse braucht; man erreicht dann mit

einer schnelleren, roheren Wägung ebenso viel Genauigkeit, als bei der kleinen Probe mit einer feinen Wage, und hat daneben noch den Vortheil, daß die größere Quantität des Musters ein besseres Durchschnittsmuster zu nehmen gestattet, und daß man mehrere Proben damit vornehmen kann. Wenn man recht schnell arbeiten will, so kann man z. B. das doppelte Aequivalent in Decigrammen auflösen, ein Zehntel der Lösung zu jeder Probe nehmen, und mit Normalsäure titriren, wo dann jedes Fünftel = Cubikcentimeter der Normalsäure ein Procent anzeigen wird. Wenn man also nach englischen Graden rechnet, d. h. nach Procenten von Na_2O , so wird man 6,2 g Soda auflösen, auf 200 oder 250 ccm verdünnen, davon nach dem Absetzen (was das Filtriren erspart) 20 resp. 25 ccm herauspipettiren, und mit Normalsäure titriren. Da die zur Probe entnommene Quantität (0,62 g) als reines Na_2O gerade 20 ccm Säure beanspruchen würde, so zeigt jedes $\frac{20}{100} = 0,2$ ccm der Säure einen Grad an. Will man aber genauer arbeiten, so nimmt man z. B. 40 ccm Flüssigkeit, wo dann jeder Grad 0,4 ccm Normalsäure beansprucht etc. Wenn man nach deutschen Graden, also Procenten von Natriumcarbonat, arbeitet, so wird man das doppelte Aequivalent davon, also 10,60 g, auflösen, welches = 200 ccm Normalsäure ist, und vielleicht ein Zehntel davon zum Titriren herauspipettiren.

Das eben beschriebene Verfahren ist allerdings nicht so genau, wie die directe Abwägung, bei der man von Irrthümern in den Maßgefäßen nicht berührt wird. Die deutschen Fabriken wägen daher für jede Bestimmung der durch das Mahlen ja genügend gut durchgemischten Handelsjoda 2,65 g ab, und zwar nach dem Glühen des Musters; dabei zeigt jedes Cubikcentimeter Normalsäure 2 Proc. Na_2CO_3 an. Der Wassergehalt bei frisch calcinirter und gemahlener Soda ist zwar äußerst gering (oft nicht mehr als 0,1 Proc.); aber beim längeren Lagern im Magazine des Verbrauchers zieht die Soda natürlich leicht Feuchtigkeit an und deshalb mußte obige Regel aufgestellt werden.

Mehr discutabel ist die Regel der deutschen Fabriken, das Muster ohne Filtration zu titriren, wo also das Calciumcarbonat des Rückstandes als Soda gerechnet wird. Die englischen Fabriken thun dies nicht, sondern titriren die klare Lösung. Allerdings muß man bedenken, daß die deutsche Leblancsoda im Ganzen viel reiner von unlöslichen Substanzen als die ordinäre englische calcinirte Soda ist, und der durch das Titriren ohne Filtration begangene Fehler in Deutschland viel geringer ist, als er in England sein würde. Bei Ammoniak-soda kommt er überhaupt gar nicht in Betracht.

Die Titrirung geschieht in vielen Fabriken noch mit Normalschwefelsäure, besser jedoch mit Normalsalzsäure, die im Liter 36,5 g HCl enthält, also pro ccm 0,053 g Na_2CO_3 anzeigt. Beide werden auf chemisch reines Natriumcarbonat gestellt, wie dies Bd. I, S. 153 beschrieben ist. Salzsäure hat vor der Schwefelsäure nicht nur den Vorzug, daß sie sich für verschiedene Fälle anwenden läßt, wo man Schwefelsäure nicht brauchen kann (wie für Erdalkalien), sondern namentlich auch den, daß man eine völlig unabhängige und äußerst genaue Controle ihres Titers durch Gewichtsanalyse mit Silbernitrat vornehmen kann, während die Gewichtsbestimmung der Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbarium kaum auf $\frac{1}{4}$ Proc. genau und sicher viel weniger genau als die Titer-

stellung mit Soda selbst ist¹⁾. Man wird gewöhnlich gleich eine größere Menge, vielleicht 50 Liter, Normal säure darstellen und sie in einem Säureballon auf-

Fig. 12.

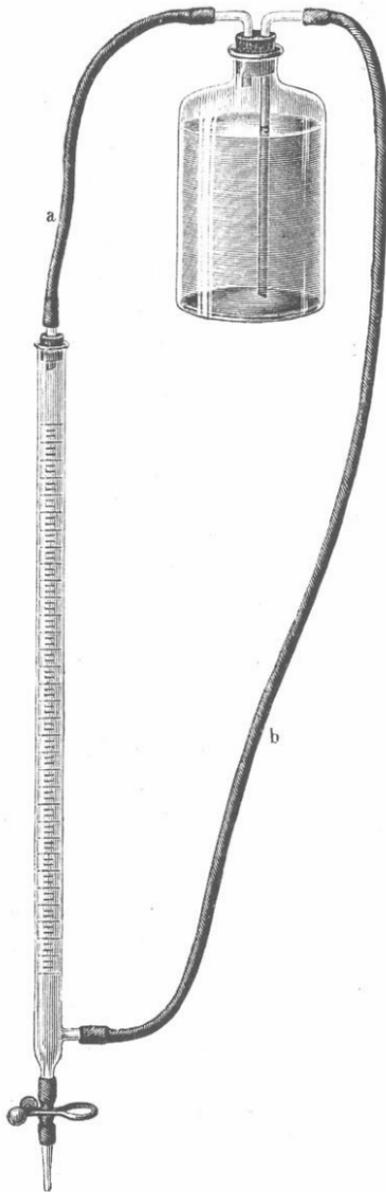


Fig. 13.



bewahren. Es ist aber unbedingt zu verwerfen, wie dies öfters vorgeschrieben wird, diesen Ballon hoch aufzustellen und die Büretten mittelst eines Hebers daraus aufzufüllen; denn es verdampft immer etwas Wasser aus der Säure, das sich oben im Halse des Ballons wieder niederschlägt und den Titer der oberen Schichten zu schwach, den der unteren zu stark erscheinen läßt. Man soll

also aus dem großen Ballon, nach gutem Umschwenken, kleinere, fünf bis höchstens zehn Liter haltende, dichtschießende Flaschen füllen, und diese jeden Tag vor dem Gebrauche durch Umschütteln wieder gut durchschütteln, worauf man auch die sonst recht bequemen Apparate zur Füllung der Büretten von unten, wie sie Fig. 12 zeigt, einrichten muß, indem man die Verbindungen bei *a* und *b* leicht beweglich macht.

Zur genaueren Ablefung sollte man sich stets des in Fig. 12 in natürlicher Größe gezeigten Kugelschwimmers bedienen, der vor dem alten Erdmann'schen Cylinderschwimmer so große Vorzüge hat, daß er diesen ganz verdrängen sollte.

Als Indicatoren kommen tatsächlich nur zwei in Betracht, Lackmus und Methyloorange. Obwohl gut gereinigte Lackmüstinctur (allerdings nicht die gewöhnliche, rohe) kaum weniger empfindlich als Methyloorange ist, so hat sie (ebenso wie Phenolphtalein) den

¹⁾ Außer den unvermeidlichen Manipulationsfehlern, dem Rückhalt von anderen Bariumsalzen u., kommt auch hierbei noch die Unsicherheit über das Atomgewicht des Bariums in Betracht; vergl. Richards, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1893, 3, 441.

doch ungemein großen Nachtheil, daß man im Kochen arbeiten und bis zu Ende kochen muß, sogar längere Zeit, um sicher alle Kohlensäure auszutreiben. Dies verursacht zunächst großen Zeitverlust; daneben aber auch Angriff der Glasgefäße, woraus recht große Ungenauigkeit entstehen kann, und was man jedenfalls durch Anwendung von Porzellanschalen vermeiden sollte. Bei Methylo- orange dagegen kann und muß man sogar in der Kälte arbeiten, ohne daß die Kohlensäure störend einwirkt und kann in einem Zuge fort-, oder mit beliebigen Unterbrechungen austitriren. Man nimmt als Endpunkt am besten an, wo die Farbe der Flüssigkeit nicht mehr rosa, sondern gelblich mit einem ganz schwachen Scheine von Roth, aber noch nicht rein gelb ist. Uebrigens ist es leichter, von gelb nach roth, als umgekehrt zu gehen. Ueber diesen „neutralen“ Punkt wird man selbst bei $\frac{1}{3}$ normaler Säure bis auf einen kleinen Tropfen in Sicherheit sein, um so mehr bei $\frac{1}{2}$ Normalsäure. Selbstredend verfährt man bei der Titerstellung genau ebenso in Bezug auf diesen Punkt, wie beim späteren Arbeiten für die Praxis, und muß auch beim Titriren von Säuren mit Natronlauge genau auf diesen Punkt gehen. Wer die dazu nöthige Uebung des Auges noch nicht besitzt, wird sie durch Vergleichung mit einer daneben stehenden, normal gefärbten Lösung leicht erreichen können. Man verwende nie mehr von dem Indicator, als zu einer ganz schwach gelblichen Färbung der Sodalösung hinreicht, und setze lieber nachträglich noch einen Tropfen davon zu, während bei zu starkem Zufuge davon der Farbenübergang unbestimmt und eine Correctur nicht mehr möglich ist. Bei Gegenwart von Thonerde ist Methylo- orange nicht mehr genau (vergl. unten bei Natriumcarbonat): doch kommt dies für calcinirte Soda als ganz unerheblich nicht in Betracht.

Die anderen vorgeschlagenen Indicatoren sind theils weit weniger empfindlich (z. B. das unbegreiflicherweise dafür empfohlene Methylo- orange), theils wegen der Nothwendigkeit des Kochens ebenso unbequem wie Lackmus (z. B. Phenolphthalein). Durchaus zu warnen ist vor dem oft mit Methylo- orange verwechselten, recht wenig empfindlichen Tropaeolin OO.

In den meisten Fällen wird die Soda einfach „titirt“, d. h. mit Normalsäure und Methylo- orange oder einem anderen Indicator behandelt und die zur Sättigung verbrauchte Säure auf Na_2CO_3 berechnet, was man als Gesammt- Alkalinität bezeichnen kann. Soll aber eine vollständige Analyse der Soda gemacht werden, so verfährt man wie folgt.

Man löst genau 50 g in warmem Wasser, filtrirt und wäscht 1. den unlöslichen Rückstand aus, den man nach Befinden natürlich genauer untersuchen kann. Das Filtrat und die Waschwässer werden auf ein Liter gebracht und die Lösung zu den folgenden Bestimmungen benutzt.

2. 20 ccm der Lösung = 1 g der Soda werden mit Normalsalzsäure und Methylo- orange titirt; dies zeigt die Gesammt- Alkalinität, und nach Abzug der den folgenden Bestimmungen drei bis fünf entsprechenden Mengen das wirklich vorhandene Natriumcarbonat. Hierbei ist nur noch Folgendes zu bemerken. Diese Bestimmung berücksichtigt nicht die Kieselsäure und Thonerde, deren Natronsalze durch die Normalsäure ebenfalls mit gesättigt werden; bei ganz genauen Analysen müßte man daher auch diese bestimmen und in Rechnung

bringen (vergl. weiter unten bei der Analyse der kauftischen Soda). Die Menge des Natriumcarbonats ist bei gut carbonisirter Leblancsoda sehr klein oder Null; bei Ammoniacsoda ist sogar ein wenig Bicarbonat vorhanden; hier fällt also Nr. 3 ganz fort. Auch diejenige des Schwefelnatriums ist meist verschwindend klein. Eher kommt bei Leblancsoda ein wenig Natriumsulfid vor, das nach Nr. 5 bestimmt wird; bei der Rechnung muß man berücksichtigen, daß der Farbumschlag bei Methyloorange genau dann eintritt, wenn das Na_2SO_3 in NaHSO_3 übergegangen ist, daß also jedem Mol. SO_2 nur $\frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4 oder 1 Mol. HCl entspricht; also zeigt 1 cem Normalsalzsäure 0,064 g SO_2 oder 0,126 g Na_2SO_3 an.

3. Natriumcarbonat bestimmt man durch Chlorbarium, indem man zu 20 cem der nach Nr. 1 erhaltenen Lösung in einem 100 cem-Kolben einen Ueberschuß von Chlorbarium (etwa 10 cem einer 10 proc. Lösung) setzt, mit heißem Wasser bis zur Marke auffüllt, umschüttelt und verkorkt. Nach einigen Minuten ist der Niederschlag klar abgesetzt; man pipettirt 50 cem der klaren Flüssigkeit heraus und titirt sie mit Normalsalzsäure und Methyloorange. Man soll nicht filtriren, weil das Filtrirpapier eine merkliche Menge des Barytsalzes zurückhält. Jedes Cubikcentimeter der Normalsäure zeigt 0,040 g NaOH in 1 g der Soda an; hierbei wird aber auch das Schwefelnatrium als Natriumcarbonat berechnet. Diese Methode ist nicht ganz genau, aber für vorliegenden Zweck genügend. Vergl. über Bestimmung von NaOH neben Na_2CO_3 auch bei kauftischer Soda. Die Methode von Dobbin (Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 829), die sich auf die Reßler'sche Reaction zwischen Quecksilberjodid und Ammoniac bei Gegenwart von Alkali gründet, ist nach meinen Versuchen nicht empfehlenswerth.

4. Zur Bestimmung von Schwefelnatrium verwendet man 100 cem = 5 g Soda und titirt nach Vostelle mittelst einer ammoniakalischen Silberlösung, die pro Cubikcentimeter 0,005 g Na_2S anzeigt. Um diese zu bereiten, löst man 13,845 g Feinsilber in reiner Salpetersäure, giebt 250 cem Ammoniacflüssigkeit zu und verdünnt auf ein Liter. Man erhitzt die Sodaauflösung zum Sieden, setzt Ammoniac zu und tröpfelt die Silberlösung aus einer in $\frac{1}{10}$ cem getheilten Bürette zu, so lange, bis kein neuer schwarzer Niederschlag von Ag_2S entsteht. Um dies genauer beobachten zu können, filtrirt man gegen das Ende der Operation und titirt das Filtrat weiter; dies wird nach Bedarf öfters wiederholt. Jedes Cubikcentimeter der Silberlösung zeigt 0,1 Proc. Na_2S in der Soda an.

5. Schwefligsaures Natron. Man säuert 100 cem der Lauge = 5 g Soda mit Essigsäure an, setzt Stärkелösung zu und titirt mit Jodlösung bis Blau. Eine Zehntelnormal-Jodlösung zeigt pro Cubikcentimeter 0,0063 g Na_2SO_3 oder hier 0,126 Proc.; eine Lösung von 3,256 g Jod im Liter zeigt pro Cubikcentimeter 0,001615 g Na_2SO_3 , oder hier 0,0323 Proc. Hiervon muß man allerdings den Betrag von Nr. 4 abziehen, wobei man 1 cem der Silberlösung = 1,3 cem der Zehntelnormal-Jodlösung oder = 5,0 der schwächeren Jodlösung berechnet.

6. Schwefelsaures Natron. Man säuert 20 cem der Lauge = 1 g Soda mit Salzsäure an, fällt mit Chlorbarium und wägt das BaSO_4 , wovon 1,000 Th. = 0,6094 Thle. Na_2SO_4 ist. (Genaueres über verschiedene Methoden zur Bestimmung der einzelnen Schwefelverbindungen ist im 12. Capitel, bei der Analyse der Koherde, ausgeführt.)

7. Chloratrium. Man neutralisirt 20 ccm der Lauge = 1 g Soda beinahe vollständig mit Salpetersäure (am besten, indem man aus einer Burette genau so viel Normalalpetersäure zusetzt, als man in Nr. 2 an Salzsäure gebraucht hatte); dann versetzt man mit gelbem Kaliumchromat und titrirt mit Zehntel-Silberlösung (S. 78). Jedes Cubikcentimeter derselben zeigt 0,00585 g NaCl.

8. Eisen. Man neutralisirt 100 ccm Lauge = 5 g Soda mit eisenfreier Schwefelsäure, reducirt durch eisenfreies Zink und titrirt mit Zwanzigstelnormal-Chamäleonlösung, wovon jedes Cubikcentimeter 0,0028 g Fe oder hier = 0,056 Proc. Eisen anzeigt.

Die commercielle Grädigkeit der Soda (ihr alkalimetrischer Titer) wird von allen drei Hauptindustriestaaten verschieden bezeichnet; von den Deutschen nach Procenten von Natriumcarbonat, von den Engländern nach Procenten von „wirklichem“ oder „nutzbarem“ Natron (Na_2O), von den Franzosen nach der auf willkürlicher Basis aufgestellten Probe von Descroizilles. Die Bezeichnung nach deutschen Graden erscheint bei gewöhnlicher Soda als die rationellste, da ja diese doch wesentlich ein Natriumcarbonat vorstellen soll; sie führt aber die Inconsequenz mit sich, daß auch die anderen, auf Probefäuren wirkenden Natriumverbindungen als kohlensaures Natrium aufgeführt werden. Wenn dies auch bei gewöhnlichem Sodasalz wenig ausmacht, so schlägt doch diese Bezeichnung ins Absurde um, wenn sie (wie in Deutschland üblich) auch auf kaustische Soda angewendet wird, wo man also nach Graden einer Substanz zählt, welche in der kaustischen Soda nur als Verunreinigung erscheint, und wo man bis auf mehr als 120 Grad kommen kann.

Entschieden rationeller ist die englische Bezeichnung nach Procenten von „nutzbarem Natron“ = Na_2O ; unter nutzbarem Natron (available soda) versteht man eben alles, was auf Probefäure wirkt, weil in der Seifenfabrikation zc. alles dieses ebenso wirkt wie Soda. In Frankreich nennt man diese Grade „Gay-Lussac'sche Grade“, benutzt sie aber nie in der Praxis. Das reine Natriumcarbonat enthält 58,49 Proc. nach englischer Berechnung; aber da eben das Na_2O ja auch (nach der alten Theorie) als Bestandtheil des Hydrates aufgefaßt wird, so ist es ganz richtig, daß man dieselben Grade auf Aequatron anwendet. Wenn also der Engländer von einer Soda von 52 Proc. spricht, so besagt das nur, daß die von ihr neutralisirte Probefäure einer Quantität von 52 Hundertsteln des angewendeten Gewichtes an Na_2O entspricht, welches letztere aber als Carbonat, Silicat, Aluminat, Hydrat, ja auch als Sulfuret vorhanden sein kann. Man kann dann aber, und thut es oft genug, ausdrücklich hinzufügen, daß 2 Proc. davon als kaustisches Natron (NaOH) zugegen sind. Umgekehrt bedeutet die Bezeichnung: kaustische Soda von 70 Proc., daß sie 70 Hundertsteln im Na_2O entspricht; das wäre = 90,3 Proc. NaOH , wenn nicht auch Natriumcarbonat vorhanden wäre, was freilich stets der Fall ist.

Es hat sich aber leider in diese sonst so rationelle englische Bezeichnung in der Praxis ein Irrthum eingeschlichen, dessen Verbannung bis jetzt noch nicht gelungen ist. Man hat nämlich (es fragt sich, ob anfangs bewußter oder nur irrigermaßen) in den Fabriken das Aequivalent des Natrons nicht = 31, was es wirklich ist, sondern = 32 angenommen und die Probefäuren danach gestellt.

Man bekommt folglich eine zu hohe Procentigkeit heraus, die nicht dem wirklichen Procentgehalt an Na_2O entspricht. Dabei hatte sich nun noch eine weitere Verschiedenheit des Handelsgebrauches zwischen dem Tyne und Lancashire (Liverpool) herausgebildet. Am Tyne ging man von dem Aequivalent des Natriumcarbonats aus, welches man, statt 53, mit 54 annahm, und man stellte also die Probefäure so, daß 1 Liter derselben 54 g reines Na_2CO_3 sättigte. Chemisch reines Na_2CO_3 wird daher mit dieser Probefäure $\frac{32}{54} = 59,26$ Grad anzeigen, statt 58,49 Proc., also 0,77 Proc. zu viel. Jede solche Gradangabe zeigt also um 1,316 Proc. ihres eigenen Betrages zu viel; 50 wirkliche Na_2O zeigen z. B. $50 + 50 \times 0,0136 = 50,66$ englische Grade, wie sie am Tyne und auch von den anständigeren Handelsanalytikern in ganz England berechnet werden.

In Liverpool hatte sich eine noch schlimmere Praxis festgestellt. Man räsonierte dort einfach: „weil das „alte“ Aequivalent des reinen Natriumcarbonats um $\frac{1}{54}$ größer als das „neue“ ist, so brauchen wir nur unsere, nach dem wirklichen Aequivalent gefundenen Procentzahlen um $\frac{1}{54}$ zu vergrößern, um die Handelsgrädigkeit zu erhalten; wir nennen also z. B. 53 Proc. wirkliche Na_2O hier 54.“ Hier liegt ein Trugschluß zu Grunde, denn auch das Na_2O in dem Na_2CO_3 muß ja im Aequivalente steigen; nach Tyne-Graden, welche darauf Rücksicht nehmen, ist 53 Na_2O nur = 53,70 Grad. Ja manche „Chemiker“ gingen in Lancashire noch weiter und sagten: da das „alte“ Aequivalent des Natrons um $\frac{1}{31}$ größer ist als das „neue“, so setzen wir zu jedem wirklichen Procent noch $\frac{1}{31}$ dazu, um die Handelsgrädigkeit zu bekommen. Hier wird also z. B. 50 Proc. Na_2O zu $50 + 50 \times \frac{1}{31} = 51,6$ Graden werden! Selbst damit waren Einzelne noch nicht zufrieden; namentlich eine bei den chemischen Fabriken jenes Districtes selbstverständlich sehr beliebte Firma von Liverpooler Handelsanalytikern gab manchmal zwei bis drei Grad mehr an, als die wirkliche Stärke, trotzdem dieser Uebelstand schon öfters aufgedeckt worden ist (siehe Chemical News, vol. 32, p. 267, 280, 302; vol. 33, p. 8, 17, 31, 40). Die neuerdings von verschiedenen Interessenten versuchte Rechtfertigung der obigen Praxis (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 17, 19, 63, 214, 311) dürfte in allen übrigen Kreisen sehr wenig überzeugend gewirkt haben.

Die durch Verschmelzung der meisten englischen Sodafabriken im Jahre 1891 gebildete United Alkali Company soll nicht mehr die Liverpooler, sondern nur noch die Newcastleer und die Gay-Lussac'schen Grade anwenden.

Wohl die wenigst rationelle aller Bezeichnungsweisen ist die in Frankreich allgemein übliche nach Graden von Descroizilles. Diese zeigen an, wie viele Gewichtstheile Schwefelsäuremonohydrat, SO_4H_2 , durch 100 Gewichtstheile der angewendeten Substanz gesättigt werden, also eine völlig willkürliche Einheit. Da die Aequivalente von Na_2CO_3 und SO_4H_2 sich zu einander verhalten wie 53 : 49, so müssen 100 reines Natriumcarbonat 92,45 SO_4H_2 erfordern, oder ebenso viele Grade Descroizilles zeigen. Das Einzige, was sich für diese irrationelle Bezeichnungsweise sagen läßt, ist, daß sie ohne Verletzung der Consequenz auch auf Aegnatron zc. anwendbar ist; diesen Vorzug theilen jedoch die richtigen englischen Grade von Na_2O , welche die Franzosen Gay-Lussac'sche Grade nennen, mit den Descroizilles'schen. Nur das haben diese letzteren für sich, daß sie

auf Potasche, Baryt zc. ebenso anwendbar sind, und alkalimetrische Äquivalente von Soda und Potasche mit einem Blick deutlich machen; doch ist dies ein für die Praxis sehr selten in Betracht kommender Punkt.

Zur Vermeidung der umständlichen Umrechnung der verschiedenen Grade in einander kann man folgende Tabelle anwenden, die ich auch für NaOH berechnet habe, was für die Analyse von kaustischer Soda (s. u.) von Wichtigkeit ist.

Gay-Lussac's Grade Proc. Na ₂ O	Deutsche Grade Proc. Na ₂ CO ₃	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Degreoirilles) Grade	Proc. NaOH	Gay-Lussac's Grade Proc. Na ₂ O	Deutsche Grade Proc. Na ₂ CO ₃	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Degreoirilles) Grade	Proc. NaOH
0,5	0,85	0,51	0,79	0,65	18	30,78	18,23	28,45	23,22
1	1,71	1,01	1,58	1,29	18,5	31,63	18,74	29,24	23,87
1,5	2,56	1,52	2,37	1,94	19	32,49	19,25	30,03	24,51
2	3,42	2,03	3,16	2,58	19,5	33,34	19,76	30,82	25,16
2,5	4,27	2,54	3,95	3,23	20	34,20	20,26	31,61	25,80
3	5,13	3,04	4,74	3,87	20,5	35,05	20,77	32,40	26,45
3,5	5,98	3,55	5,53	4,52	21	35,91	21,27	33,19	27,09
4	6,84	4,05	6,32	5,16	21,5	36,76	21,78	33,98	27,74
4,5	7,69	4,56	7,11	5,81	22	37,62	22,29	34,77	28,38
5	8,55	5,06	7,90	6,45	22,5	38,47	22,80	35,56	29,03
5,5	9,40	5,57	8,69	7,10	23	39,33	23,30	36,35	29,67
6	10,26	6,08	9,48	7,74	23,5	40,18	23,81	37,14	30,32
6,5	11,11	6,59	10,27	8,39	24	41,04	24,31	37,93	30,96
7	11,97	7,09	11,06	9,03	24,5	41,89	24,82	38,72	31,61
7,5	12,82	7,60	11,85	9,68	25	42,75	25,32	39,51	32,25
8	13,68	8,10	12,64	10,32	25,5	43,60	25,83	40,30	32,90
8,5	14,53	8,61	13,43	10,97	26	44,46	26,34	41,09	33,54
9	15,39	9,12	14,22	11,61	26,5	45,31	26,85	41,88	34,19
9,5	16,24	9,63	15,01	12,26	27	46,17	27,35	42,67	34,83
10	17,10	10,13	15,81	12,99	27,5	47,02	27,86	43,46	35,48
10,5	17,95	10,64	16,60	13,55	28	47,88	28,36	44,25	36,12
11	18,81	11,14	17,39	14,19	28,5	48,73	28,87	45,04	36,77
11,5	19,66	11,65	18,18	14,84	29	49,59	29,38	45,83	37,41
12	20,52	12,17	18,97	15,48	29,5	50,44	29,89	46,62	38,06
12,5	21,37	12,68	19,76	16,13	30	51,29	30,39	47,42	38,70
13	22,23	13,17	20,55	16,77	30,5	52,14	30,90	48,21	39,35
13,5	23,08	13,68	21,34	17,32	31	53,00	31,41	49,00	40,00
14	23,94	14,18	22,13	18,06	31,5	53,85	31,91	49,79	40,65
14,5	24,79	14,69	22,92	18,71	32	54,71	32,42	50,58	41,29
15	25,65	15,19	23,71	19,35	32,5	55,56	32,92	51,37	41,94
15,5	26,50	15,70	24,50	20,00	33	56,42	33,43	52,16	42,58
16	27,36	16,21	25,29	20,64	33,5	57,27	33,94	52,95	43,23
16,5	28,21	16,73	26,08	21,29	34	58,13	34,44	53,74	43,87
17	29,07	17,22	26,87	21,93	34,5	58,98	34,95	54,53	44,52
17,5	29,92	17,73	27,66	22,58	35	59,84	35,46	55,32	45,16

Span-Luffac's Grade Proc. Na ₂ O	Deutsche Grade Proc. Na ₂ CO ₃	Englische (Newcastle) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	Proc. NaOH	Span-Luffac's Grade Proc. Na ₂ O	Deutsche Grade Proc. Na ₂ CO ₃	Englische (Newcastle) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	Proc. NaOH
35,5	60,69	35,96	56,11	45,81	57	97,45	57,75	90,10	73,54
36	61,55	36,47	56,90	46,45	57,5	98,31	58,26	90,89	74,19
36,5	62,40	36,98	57,69	47,10	58	99,16	58,76	91,68	74,83
37	63,26	37,48	58,48	47,74	58,5	100,02	59,27	92,47	75,48
37,5	64,11	37,98	59,27	48,39	59	100,87	59,77	93,26	76,12
38	64,97	38,50	60,06	49,03	59,5	101,73	60,28	94,05	76,77
38,5	65,82	39,00	60,85	49,68	60	102,58	60,79	94,84	77,40
39	66,68	39,51	61,64	50,32	60,5	103,44	61,30	95,63	78,05
39,5	67,53	40,02	62,43	50,97	61	104,30	61,80	96,42	78,70
40	68,39	40,52	63,22	51,60	61,5	105,15	62,31	97,21	79,35
40,5	69,24	41,03	64,01	52,25	62	106,01	62,82	98,00	80,00
41	70,10	41,54	64,81	52,90	62,5	106,86	63,32	98,79	80,65
41,5	70,95	42,04	65,60	53,55	63	107,72	63,83	99,58	81,29
42	71,81	42,55	66,39	54,19	63,5	108,57	64,33	100,37	81,94
42,5	72,66	43,06	67,18	54,84	64	109,43	64,84	101,16	82,58
43	73,52	43,57	67,97	55,48	64,5	110,28	65,35	101,95	83,23
43,5	74,37	44,07	68,76	56,13	65	111,14	65,85	102,74	83,87
44	75,23	44,58	69,55	56,77	65,5	111,99	66,36	103,53	84,52
44,5	76,08	45,08	70,34	57,32	66	112,85	66,87	104,32	85,16
45	76,94	45,59	71,13	58,06	66,5	113,70	67,37	105,11	85,81
45,5	77,80	46,10	71,92	58,71	67	114,56	67,88	105,90	86,45
46	78,66	46,60	72,71	59,35	67,5	115,41	68,39	106,69	87,10
46,5	79,51	47,11	73,50	60,00	68	116,27	68,89	107,48	87,74
47	80,37	47,62	74,29	60,64	68,5	117,12	69,40	108,27	88,39
47,5	81,22	48,12	75,08	61,29	69	117,98	69,91	109,06	89,03
48	82,07	48,63	75,87	61,93	69,5	118,83	70,41	109,85	89,67
48,5	82,93	49,14	76,66	62,58	70	119,69	70,92	110,64	90,30
49	83,78	49,64	77,45	63,22	70,5	120,53	71,43	111,43	90,95
49,5	84,64	50,15	78,24	63,87	71	121,39	71,93	112,23	91,60
50	85,48	50,66	79,03	64,50	71,5	122,24	72,44	113,02	92,25
50,5	86,34	51,16	79,82	65,15	72	123,10	72,95	113,81	92,90
51	87,19	51,67	80,61	65,80	72,5	123,95	73,45	114,60	93,55
51,5	88,05	52,18	81,40	66,45	73	124,81	73,96	115,39	94,19
52	88,90	52,68	82,19	67,09	73,5	125,66	74,47	116,18	94,84
52,5	89,76	53,19	82,98	67,74	74	126,52	74,97	116,97	95,48
53	90,61	53,70	83,77	68,38	74,5	127,37	75,48	117,76	96,13
53,5	91,47	54,20	84,56	69,03	75	128,23	75,99	118,55	96,77
54	92,32	54,71	85,35	69,67	75,5	129,08	76,49	119,34	97,32
54,5	93,18	55,22	86,14	70,32	76	129,94	77,00	120,13	98,06
55	94,03	55,72	86,93	70,96	76,5	130,79	77,51	120,92	98,71
55,5	94,89	56,23	87,72	71,61	77	131,65	78,01	121,71	99,35
56	95,74	56,74	88,52	72,25	77,5	132,50	78,52	122,50	100,00
56,5	96,60	57,24	89,31	72,90					

Dichte der Soda. Je nach ihrer Darstellung besitzt die Soda eine sehr verschiedene Dichte, wenn auch ihr wirkliches specifisches Gewicht, d. h. bei Ausfüllung aller Poren, immer das gleiche bleibt. Für die Praxis kommt aber nicht das letztere, sondern nur die Dichte in Betracht, d. h. der Raum, den ein bestimmtes Gewicht der Soda einnimmt. Dies ist in zweierlei Beziehung von großer Wichtigkeit. Erstens braucht die Soda um so weniger Fässer zur Verpackung, je dichter sie ist, und zahlt auch beim Schiffstransport, wo nur der Raum maßgebend ist, für das gleiche Gewicht weniger Fracht, als voluminösere Soda. Zweitens verhält sich bei Schmelz- und Glühprocessen, z. B. in der Glas- und Ultramarinfabrikation, eine dichtere Soda vortheilhafter, als eine voluminöse; man kann in denselben Glühraum mehr von der ersteren hineinbringen, und erspart nicht allein hierdurch bei den betreffenden Operationen an Zeit und Brennmaterial, sondern auch dadurch, daß das dichtere Material die Wärme besser leitet, und die Erhitzung schneller und gründlicher von Statten geht.

Zur Prüfung auf die Dichte schreibt Böckmann (3. Aufl. I, S. 386) vor, ein dickwandiges, so genau wie möglich 100 cem fassendes Glas (z. B. zu erhalten durch Ab Sprengen aus einem Präparatenglase und Abschleifen des oberen Randes) genau auszumessen und im leeren Zustande abzuwägen. Einfacher und sicherer wäre es jedenfalls, sich einen passenden Blechcylinder machen zu lassen. Man trägt dann die zu untersuchende Soda nicht auf einmal, sondern in etwa sechs einzelnen Portionen ein, indem man jedesmal das Gefäß längere Zeit auf den Tisch aufstößt, um die Soda ganz fest zu rütteln, so lange, bis man mit dem Fingernagel keinen Eindruck mehr hervorbringen kann. Zuletzt streicht man den Ueberschuß mit einer Glasplatte ab und wägt auf einer 0,1 g anzeigenden Wage aus. Die erhaltenen cubischen Gewichtszahlen stimmen bis auf $\pm 0,02$ überein. Eine „leichte“ Soda hat ein cubisches Gewicht von 0,8 bis 1,0, eine mittelschwere 1,0 bis 1,25, schwere 1,25 bis 1,50.

Nach Böckmann (3. Aufl. I, 395) verlangt man heute, daß eine gute Soda nicht über 0,4 Proc. in Wasser Unlösliches und über 0,1 Proc. in Salzsäure Unlösliches, auch nicht über 0,02 Proc. Eisenoxyd habe. Ammoniakjoda geht noch bedeutend darunter. An Sulfat enthält gute Leblancsoda $\frac{1}{2}$ bis 1 Proc., Ammoniakjoda unter 0,1 Proc., an Chlornatrium die erstere $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Proc., die letztere $\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ Proc.

Analyse der kaustischen Soda.

Schon das Musterziehen ist hier eine keineswegs einfache Aufgabe. Leicht genug ist es, wenn man die Proben aus dem Schmelzkessel nimmt, obwohl auch hier zu beachten ist, daß die Schmelze oben, mitten und unten im Kessel keineswegs gleich zusammengesetzt ist; man muß also die Probe aus dem mittleren Theile des Kessels entnehmen, oder noch besser mehrere, zu verschiedenen Zeiten während des Ausschöpfens genommene Proben zusammenmischen.

Für die Verkaufsmuster muß man beachten, daß die Zusammensetzung der Masse innerhalb einer Trommel nicht ganz gleichförmig ist; eine Einigung darüber, von welchem Theile der Trommel man das Muster entnehmen soll, giebt es nicht,

und man kann nur vorschreiben, das Muster an möglichst vielen Stellen zu entnehmen und so gut wie möglich die schnell zerkleinerten Stücke zu vermengen.

Vor dem Abwägen zur Analyse muß jedes einzelne Stück recht schnell von der äußeren, blinden, schon veränderten Kruste durch Abschaben befreit werden; dann löst man ungefähr 50 g zu einem Liter und pipettirt für jede Probe immer 50 ccm = ungefähr $2\frac{1}{2}$ g heraus.

Selbstverständlich wird zuerst der Gesammttiter mit Normal Säure bestimmt, ganz wie bei einer Sodaanalyse. Hier ist aber zu beachten, daß dann auch kohlen-saures Natron, kiesel-saures Natron und Natriumaluminat mitgerechnet werden, wenn man mit Methylo-range arbeitet. Da das Natriumsilicat und Natrium-aluminat für die allermeisten Verwendungen des Natrium-soda ganz denselben Werth wie das Natriumhydroxyd selbst haben, und da ihre Menge in gewöhnlicher kaustischer Soda noch dazu äußerst gering ist (zusammen selten über $\frac{1}{4}$ Proc.), braucht man bei dieser keine Rücksicht auf diese Körper zu nehmen, wohl aber bei dem rothen Bodensatz, der manchmal 2 Proc. Al_2O_3 enthält. Man muß nämlich bedenken, daß der Umschlag der Farbe bei Methylo-range erst erfolgt, wenn nicht nur das Na_2O des Natriumaluminats, sondern auch das Al_2O_3 mit Säure verbunden ist¹⁾. Es ist also bei der Titrirung von rothem Bodensatz nicht Methylo-range, sondern Phenolphthaleïn, Lackmus oder Lackmoid anzuwenden, und zwar in der Hitze, um auch das Natriumcarbonat vollständig mitzubestimmen. Daß jedoch bei gewöhnlicher kaustischer Soda, also in allen Sorten außer dem „Bodensatz“, die Thonerde keinen merklichen Fehler macht, und daß man daher für die Titrirung derselben unbedenklich Methylo-range anwenden kann, wird von Watson, dem Chemiker der größten Fabrik von kaustischer Soda in der Welt, bestätigt (Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 1107).

Von großer Wichtigkeit ist in der kaustischen Soda die Bestimmung des Natriumcarbonats, da dieses für gewisse Verwendungen (z. B. bei der Alizarinschmelze) nicht nur unnütz, sondern geradezu schädlich ist. In Deutschland wird deshalb bei Berechnung des Stärkegrades das Na_2CO_3 nicht mit eingerechnet, während dies in England allerdings geschieht, wodurch die gleiche kaustische Soda nach englischer Bewerthung um mehrere Grade höher als nach deutscher erscheint. Die oben S. 90 beschriebene Chlorbarium-Methode ist für diesen Fall nicht genau genug, da der bei ihr vorhandene Fehler einer Zurückhaltung von Barytsalz durch das Filtrirpapier, oder auf anderem Wege, sich ganz auf das Carbonat wirft und den Gehalt an diesem unter Umständen doppelt so hoch erscheinen lassen kann, als er wirklich ist.

Weit besser, und für den gewöhnlichen Tagesgebrauch genügend zuverlässig ist folgende Methode, die sich durch außerordentlich große Schnelligkeit der Ausführung empfiehlt (publicirt von P. Hart, Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 347, von mir schon lange vorher als selbstverständlich angewendet). Man titirt die Lösung der kaustischen Soda in der Kälte zuerst mit Salzsäure und

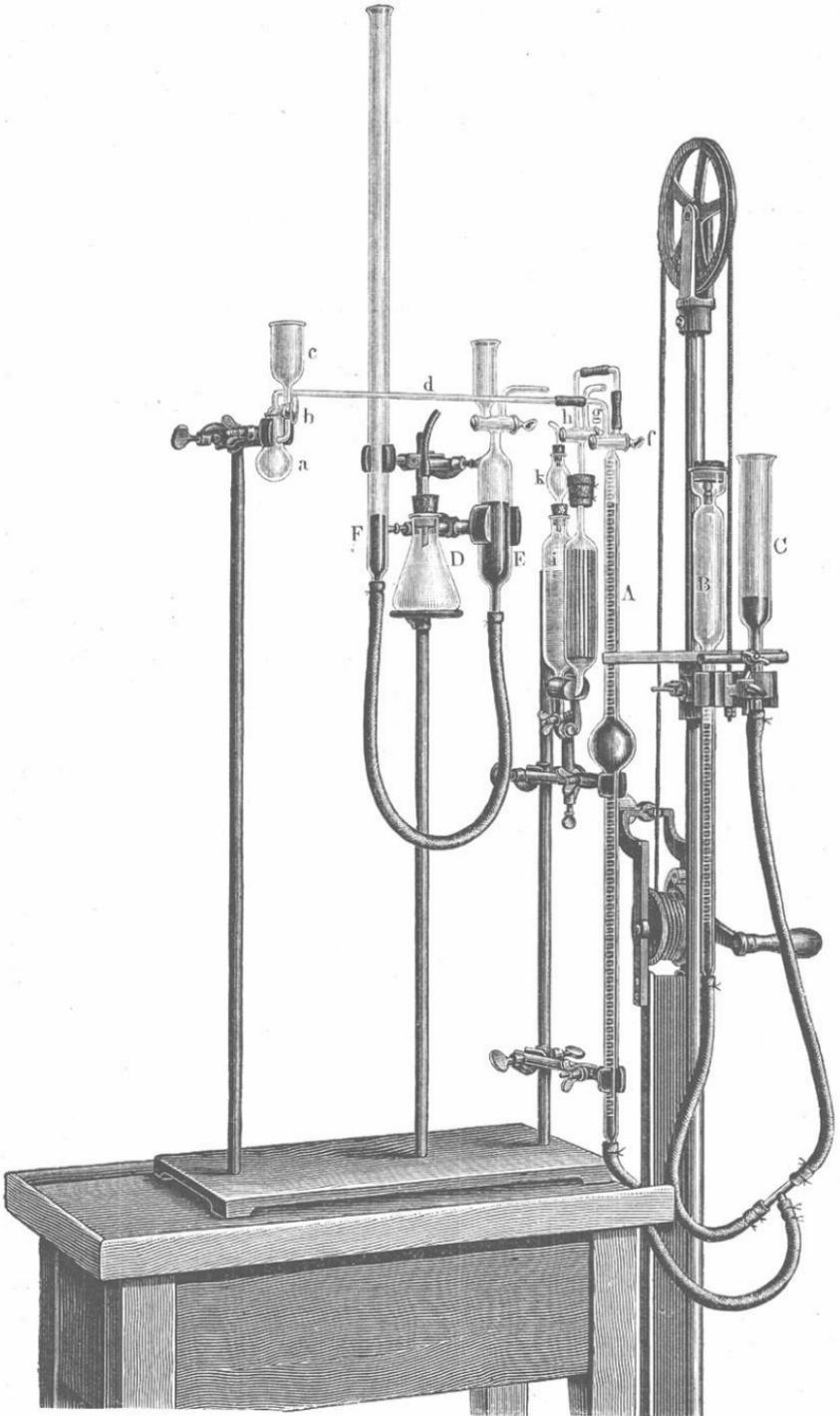
¹⁾ Daß hierbei die Thonerde in $Al_2(SO_4)_3$ oder $AlCl_3$ übergeht, ist von mir entgegen dem Widerspruche von Croß und Bevan in bestimmtester Weise nachgewiesen worden (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 293, 298; 1891, S. 432; Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, p. 314).

Phenolphthalein und liest ab, wenn die rothe Farbe eben verschwunden ist; dann setzt man Methyloorange zu und titirt weiter bis zum Eintreten der neutralen Färbung (S. 89). Die zuletzt verbrauchte Säure, mit 2 multiplicirt, giebt das Na_2CO_3 , der Gesamtverbrauch abzüglich dieser Menge das NaOH . Die Entfärbung des Phenolphthaleins tritt nämlich ein, wenn sämmtliches NaOH in NaCl und das Na_2CO_3 in $\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$ übergegangen ist; also wird hierbei nebst dem Natronhydrat auch die Hälfte des Natriumcarbonats gesättigt, und durch das weitere Titiren mit Methyloorange die andere Hälfte angezeigt. Bei Anwesenheit größerer oder gar vorwiegender Mengen von Natriumcarbonat, also z. B. in calcinirter Soda, ist diese Methode zu ungenau. Daß man dabei die Kohlenäure in Luft und Wasser vermeiden muß, gilt auch von jeder anderen Methode.

Eine wirklich genaue Bestimmung der Kohlenäure, vor allem in Streitfällen, muß durch Austreibung und directe Wägung oder Messung geschehen. Von den hierfür im Gebrauche befindlichen Methoden ist nach meiner auf vielfache Erfahrung gegründeten Ueberzeugung die von mir mit Marchlewski (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 229) ausgearbeitete durch Genauigkeit, Sicherheit und Schnelligkeit der Ausführung so hervorragend, daß man sich in den Fabriken nicht scheuen sollte, den allerdings etwas großen und nicht ganz billigen Apparat dafür anzuschaffen, um so mehr, als derselbe, wie Fig. 14 (a. f. S.) zeigt, als „Universal-Gasvolumeter“ (Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 677) eine vielseitige Anwendung findet, nicht nur zu Kohlenäurebestimmungen aller Art, sondern auch zu der Analyse von Salpeter, Nitrose, Braunstein, Chlorkalk, Chamaeleon, Ammoniaksalzen u. s. w., zu welchen letzteren das Schüttelgefäß *E* mit seinem Niveaurohr, und das Anhängeläschen *D* dienen.

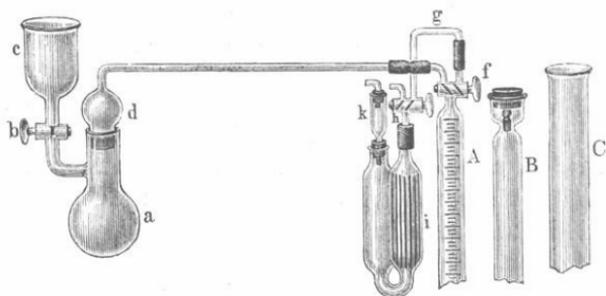
Fig. 15 (a. S. 99) zeigt die für die Kohlenäurebestimmung wesentlichen Theile in größerem Maßstabe, wobei *A* eine Andeutung des Gasmeßrohres, *B* eine solche des Reductionsrohres und *C* eine solche des Niveaurohres des Gasvolumeters sind. Ferner sehen wir das Entwicklungskölbchen *a* mit Hahn *b* und Trichter *c*, dem langen Capillarrohr *d* (das übrigens nebst dem Trichter *ab* ganz gut in einem Kautschukstopfen, statt des Glaschliffes, angebracht sein kann, was wegen geringerer Zerbrechlichkeit des Apparates sogar vorzuziehen ist), die rechtwinkelig von dem Hahne *f* des Gasmeßrohres *A* abgehenden Capillare *g*, den sich an diesen anschließenden Doppelbohrungshahn *h* mit oberer und unterer Capillarverbindung und die Drucksche Vorlage *i*, welche durch ein kleines Natronkalkrohr *k* nach außen abgeschlossen ist. Die Vorlage *i* ist mit einer Lösung von 1 Thl. Natrium in 3 Thln. Wasser beschickt. Princip des Verfahrens ist: Austreibung der Kohlenäure durch gleichzeitige Wirkung von Luftverdünnung und Erwärmen, und Bervollständigung der Wirkung durch Entwicklung von Wasserstoff in der Flüssigkeit; darauf Messen des Gesamtgasvolumens, Absorption der Kohlenäure und Zurückmessen des Gases. Man bringt in das Kölbchen *a* die kohlenäurehaltige Substanz abgewogen oder bei Flüssigkeit abgemessen, sowie ein Stück feinsten Eisen- oder Aluminiumdraht, genügend, um ein wenig über 100 ccm Wasserstoff zu entwickeln, wozu 0,08 g Aluminiumdraht genügt. Am besten wägt man einmal ein Stück aus und schneidet dann gleich eine größere Anzahl gleichlanger Stücke

Fig. 14.



im voraus ab, da das Gewicht nicht ganz genau zu sein braucht. Nach Beschickung von *a* setzt man *d* fest auf und evacuirt die Luft, indem man das Niveaurohr *C* so tief wie möglich senkt, während *A* durch *f* mit *d* communicirt, dann *f* so stellt, daß es mit *g* communicirt, den Schlüssel von *h* herauszieht, das

Fig. 15.



Rohr *C* hebt, bis das Quecksilber wieder bis *f* gestiegen, also alle Luft aus *A* ausgetrieben ist, *f* wieder auf *d* einstellt und die Evacuierung noch zwei bis drei Mal wiederholt, wobei das in Fig. 14 gezeigte mechanische Stativ die Arbeit ungemein erleichtert. Nun läßt man durch den Trichter *b* einige Cubiccentimeter verdünnter Salzsäure (1 Thl. concentrirter Säure + 3 Wasser) nach *a* einfließen, erwärmt zwei Minuten gelinde, läßt noch zweimal in ähnlicher Weise Säure nachtreten und setzt das Erwärmen fort, bis alle Substanz zerfällt und alles Eisen resp. Aluminium aufgelöst ist. Während dessen wird durch Senken von *C* stets Luftverdünnung unterhalten. Zuletzt läßt man durch *b* so viel Säure eindringen, daß sie durch *d* bis fast nach *f* kommt, schließt *f*, wartet zehn Minuten zur völligen Temperaturengleichung und stellt *B* und *C* so ein, daß das Volum des in *A* enthaltenen Gases auf 0° und 760 mm und auf Trockenheitszustand reducirt abgelesen werden kann (vergl. Bd. I, S. 171). Inzwischen bereitet man *i* vor, indem man durch *k* die Lauge in die Höhe bläst, bis sie in das seitliche Ansatzrohr von *h* eintritt, und dann *h* nach *g* hin einstellt. Jetzt führt man durch Oeffnen von *f* und Heben von *C* alles Gas nach *i* hinüber und nach geschehener Absorption der CO_2 führt man es durch Senken von *C*, bis die Lauge in *i* wieder nach *h* gestiegen ist, zurück nach *A*. Man stellt *B* und *C* wieder auf das neue Niveau ein und liest das verminderte Gasvolum ab. Bei größeren CO_2 -Mengen wartet man vorher zehn Minuten. Wenn $n =$ dem Unterschiede beider Ableesungen, $g =$ dem Gewichte oder Volum der Substanz, so enthält diese:

$$\frac{0,1966 n}{g} \text{ Proc. CO}_2^1).$$

Analyse des Natriumbicarbonats.

Das Bicarbonat kommt theils in sehr weißen, luftbeständigen, dichten, krystallinischen Krusten, theils als schneeweißes Pulver im Handel vor. Es soll

1) Der Kohlensäure-Bestimmungsapparat, sowie das Gasvolumeter überhaupt, ist in richtiger Ausführung zu beziehen von C. Desaga in Heidelberg.

sich völlig klar in Wasser lösen, und nur eine geringe Trübung mit Salzsäure und Chlorbarium (Schwefelsäure) oder mit Salpetersäure und Silbernitrat (Chlor) geben. Von metallischen, durch Schwefelsäurewasserstoff oder Schwefelammonium nachweisbaren Verunreinigungen soll es völlig frei sein. Man prüft qualitativ auf Monocarbonat (Soda) in folgender Weise. Curcumapapier soll nicht gebräunt werden; eine Lösung von 1 Thl. des Salzes in 15 Wasser soll mit einer Lösung von Quecksilberchlorid in 2 Thln. Wasser keine gelbe, sondern erst nach einigen Minuten eine weiße Fällung geben, die allmählig braun wird. Phenolphthaleïn färbt eine ganz reine Lösung von Bicarbonat nicht, zeigt also die Anwesenheit von Monocarbonat an; bei Gegenwart von Ammoniak versagt diese Probe, die nach Krauch nur bei über 2 Proc. Monocarbonat gelingt und der Quecksilberchloridprobe vorzuziehen ist. Von Anderen sind für denselben Zweck Rosolsäure und andere Indicatoren vorgeschlagen worden, die aber keine Vorzüge vor dem Phenolphthaleïn haben.

Die Probe mit Magnesiumsulfat, das bei Anwesenheit von Monocarbonat eine Fällung in einer Bicarbonatlösung geben soll, ist ganz unzuverlässig, wie im 12. Capitel gezeigt werden wird.

Das käufliche Natriumbicarbonat enthält sehr häufig Natriumthiosulfat¹⁾. Nylius (Fischer's Jahreshb. 1886, S. 282) findet dies, nebst Arsen häufig vor. Auf Arsen prüft er dadurch, daß er durch Kaliumpermanganat das Sulfid in Sulfat verwandelt, Säure und Zink zusetzt und das Gas durch ein über das Probirglas gelegtes Silbernitratpapier prüft, das durch Arsen schwarz gefärbt werden würde. Man soll zur Oxydation Kaliumpermanganat nicht, wie es die Pharmakopöe vorschreibt, Jodlösung anwenden, weil im letzteren Falle aus dem Thiosulfat nur Tetrathionat und aus letzterem dann durch das Zink Schwefelwasserstoff entsteht, der das Silbernitrat gleichfalls schwärzt. Das Thiosulfat weist er nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Zink durch Bleipapier nach, das den entstandenen H₂S anzeigt. Salzer (Chem. Ind. 1887, S. 27) überzeugt sich von der Abwesenheit des Thiosulfats im Bicarbonat dadurch, daß 20 ccm einer kaltgesättigten Lösung durch den ersten Tropfen Jodlösung schon gelblich gefärbt werden. Wenn keine Färbung eintritt, kann dies freilich auch von Monocarbonat herrühren. Wimmel (Chem. Ind. 1886, S. 277) fand in käuflichem Bicarbonat 0,5 Proc. Thiosulfat.

Püttke (Chem.-Ztg., Repert. 1889, S. 305) prüft auf Thiosulfat, indem er eine mit Salzsäure überfättigte Lösung von (schwefelsäurefreiem) Bicarbonat mit einigen Cubiccentimetern Bariumnitratlösung versetzt, wodurch kein Niederschlag entstehen soll, von dem eventuell abfiltrirt werden muß. Wenn Thiosulfat zugegen ist, so wird im Filtrate auf Zusatz eines Tropfens Kaliumpermanganatlösung eine Trübung entstehen, indem nun Schwefelsäure gebildet wird.

Muffet (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 311) verreibt 5 g Bicarbonat mit 0,1 g Calomel und zwei Tropfen Wasser; die geringste Menge von Thiosulfat giebt sich durch Graufärbung der Masse (von HgS) zu erkennen.

¹⁾ Dies Thiosulfat scheint nur in dem nach dem Verfahren von Deacon und Hurter aus den Sodarohlaugen direct dargestellten Salze (vergl. 13. Cap.) vorzukommen.

Das neuerdings aus der Ammoniakfodafabrikation in den Handel kommende Bicarbonat enthält leicht einen Rückhalt von Ammoniak. Nach Arnold (Chem. Ind. 1890, S. 198) beeinträchtigt dies die Prüfung auf Monocarbonit mittelst Quecksilberchlorid, indem dann selbst bei starkem Gehalt an Na_2CO_3 die wässrige Lösung anfangs nur einen weißen Niederschlag und erst nach 15 bis 30 Minuten den für Na_2CO_3 charakteristischen rothen Niederschlag giebt. Lehmann (Chem. Ind. 1887, S. 58) fand sogar in einem als „purissimum“ nach der Pharm. germ. bezeichneten Artikel 0,85 Proc. NH_3 (entsprechend 2,6 Proc. Ammoniumcarbonat) und 0,06 Proc. Thiosulfat.

Die quantitative Bestimmung des Ammoniaks würde natürlich einfach durch Kochen der Lösung und Uebertreiben der Dämpfe in Normalsalzsäure auszuführen sein.

Eine quantitative Analyse des Bicarbonats wird im Großhandel stets verlangt, wo ein gewisses Maximum von Monocarbonat garantiert wird. Man bestimmt zu diesem Zwecke die Gesamtalkalinität und die Kohlensäure, die erstere am bequemsten durch Titriren mit Normalsäure und Methylorange. Die Kohlensäure bestimmt man nach einer der vielen bekannten Methoden, von denen jedoch die meisten keineswegs die gerade für diesen Zweck geeignete Genauigkeit haben, wie die Bestimmung des Gewichtsverlustes bei Behandlung mit Säure in einer der verschiedenen Modificationen des Fresenius-Will'schen Apparates, oder die Fällung mit Chlorbarium und Ammoniak, Auswaschen und Titriren des Bariumcarbonats u. s. w.

In der Chem. Ind. 1881, S. 369, habe ich folgende Methode zur Bestimmung der Bicarbonat-Kohlensäure empfohlen, die sich auch für die Analyse von carbonisirten Laugen der Sodafabrikation eignet. Die dabei benutzte Reaction ist:

1. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{BaCl}_2 = \text{BaCO}_3 + 2 \text{NaCl}$,
2. $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_3 + \text{BaCl}_2 = \text{BaCO}_3 + \text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Wenn man Ammoniak in bekanntem, Chlorbarium in beliebigem Ueberschuß zusetzt, so erfährt man durch Zurücktitriren des Ammoniaküberschusses die Bicarbonatkohlensäure, und nur diese. Man löst 0,4 g des Bicarbonats in 20 ccm Wasser auf (bei Laugen nimmt man gleich 20 ccm oder nach Umständen mehr) und versetzt in einem 100 ccm-Kolben mit 10 ccm (auf völlige Abwesenheit von Kohlensäure zu prüfendem!) Halbnormal-Ammoniak (= 8,5 g NH_3 im Liter) und einem Ueberschusse von Chlorbarium, füllt mit kaltem Wasser zur Marke auf, läßt in dem gut verschlossenen Kolben absetzen, gießt durch ein trockenes Filter, pipettirt 50 ccm des Filtrates heraus und titriert mit Normalsalzsäure, wovon man x ccm verbraucht. Die Formel: $11(10 - x)$ giebt dann die Menge der als Bicarbonat in der angewendeten Menge Lauge vorhandenen CO_2 in Milligrammen an. Wenn das Ammoniak nicht genau halbnormal ist, was ohnehin nicht auf die Länge zu erreichen ist, so muß man in obiger Formel statt der Zahl 11 eine entsprechend andere, die mg CO_2 pro Cubikcentimeter des Ammoniaks bezeichnende und statt 10 die einer Menge von 5 ccm Normalsäure entsprechende Zahl von Cubikcentimeter des Ammoniaks einsetzen. Um die Bi-

carbonat-Kohlensäure mit der Gesamtkohlensäure zu vergleichen, kann man eine neue Probe der Lauge mit Normalsalzsäure in der Kälte mit Methylorange titriren; die dabei verbrauchten Cubikcentimeter, multiplicirt mit 22, geben die Milligramme von als Monocarbonat vorhandener Kohlensäure an. Der letztere Posten, addirt zu dem vorigen, giebt die Gesamtkohlensäure.

Die von Mebus vorgeschlagene Anwendung von Kalilauge für denselben Zweck hat zwar anscheinend den Vortheil einer größeren Haltbarkeit des Titrers, aber eben nur anscheinend, denn es handelt sich hier nicht um den alkalimetrischen Titer allein, sondern auch um völlige Abwesenheit von Kohlensäure in der angewendeten Lauge, die bei Ammoniak sehr leicht, bei Kalilauge bekanntlich nur schwer zu erreichen und noch schwerer längere Zeit zu bewahren ist. Wenn man sich also doch der Kalilauge (oder Natronlauge) bedienen will, so bleibt nichts übrig, als sich jedesmal durch einen blinden Versuch von dem wirklichen Wirkungsgrade derselben gegenüber von Phenolphthaleïn und Normal säure zu überzeugen, wie dies Boeckmann (3. Aufl., I, S. 391) auch in der That bei seiner Empfehlung der $\frac{1}{2}$ -Normal-Natronlauge für den vorliegenden Zweck als nothwendig anführt. Aber dann hat man ja gar keinen Vortheil gegenüber dem, allerdings auch nicht unbestimmt lange haltbaren $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammoniak, das der Anziehung von Kohlensäure viel weniger als Natronlauge ausgesetzt ist, und das man daher nur hin und wieder controliren muß, während dies bei Natronlauge jedesmal geschehen kann.

Boeckmann (a. a. O.) macht darauf aufmerksam, daß man das Filtriren nach der Fällung mit Chlorbarium unterlassen kann, wenn man sehr stark verdünnt; dann tritt auch bei Normalsalzsäure der Farbenumschlag ein, sobald das überschüssige Alkalkali gesättigt ist, und ehe das Bariumcarbonat angegriffen wird. Gesezt, daß dem genau so wäre, so scheint mir doch die bei dem Boeckmann'schen Verfahren herauskommende Verdünnung auf mindestens 800 ccm so lästig und für die Genauigkeit der Beobachtung des Farbenumschlages so nachtheilig, daß ich es nicht nur für genauer und sicherer, sondern geradezu für einfacher ansehen muß, in der von mir oben beschriebenen Weise mit kleinen Flüssigkeitsmengen zu arbeiten und die Hälfte derselben durch ein trockenes Filter abzutrennen.

Sehr beachtenswerth ist dagegen die von Boeckmann (a. a. O.) gegebene Vorschrift, die Auflösung des Bicarbonats mit Wasser von nicht unter 15° und nicht über 20° unter Vermeidung von Umschütteln vorzunehmen, indem man die Klümpchen mittels eines Glasstabes vorsichtig und ohne stärkere Bewegung der Flüssigkeit zerdrückt; anderenfalls kann man leicht Verlust an Kohlensäure erleiden.

Die Bestimmung der Gesamtkohlensäure erfolgt im Bicarbonat (wie in sämmtlichen übrigen Fällen) am schnellsten und genauesten auf gasvolumetrischem Wege durch das schon oben, S. 92 ff., genau beschriebene Verfahren. Die damit erhaltenen Ergebnisse sind äußerst genau, und die Manipulation geht nach kurzer Uebung sehr leicht und schnell, während die früheren gasvolumetrischen Methoden für Kohlensäure, mit Ausnahme der sehr umständlichen von Pettersson, thatsächlich unbrauchbar für irgend genauere Zwecke sind.

Folgende Formel gestattet, die Menge von Na_2CO_3 und NaHCO_3 in einer beide enthaltenden Lösung oder Mischung zu finden, wenn wir die Gesammtalkalinität, berechnet als Na_2O , bezeichnet mit a , und die Gesammtkohlen säure = b kennen. Dann ist vorhanden:



Analyse von Unterschwefligsaurem Natron (Natriumthiosulfat, Antichlor).

Dieses soll für photographische Zwecke chemisch rein und namentlich absolut frei von Schwefelnatrium sein, was durch die bekannten Reactionen mit essigsaurem Bleipapier oder durch Nitroprussidnatrium erkannt wird. Ein Gehalt an Schwefelsäure wird leicht durch Chlorbarium in verdünnter Lösung (in concentrirter Lösung würde BaS_2O_3 niederfallen), ein solcher an Kalk durch Ammoniumoxalat gefunden. Schweflige Säure kann man, nach Entfernung etwa vorhandenen Schwefelnatriums durch Zinklösung, im Filtrate von Schwefelzink nach Ansäuerung mit Essigsäure und Zusatz von Nitroprussidnatrium durch Rothfärbung erkennen. Um gröbere Verfälschungen quantitativ zu bestimmen, kann man das Salz mit einer Zehntel-Normaljodlösung und Stärkelösung bis zur Bläuung titriren, wobei tetrathionsaures Natron gebildet wird:



In Gemischen wird das Thiosulfat neben den anderen Verbindungen des Schwefels auf complicirteren Wegen bestimmt, die wir bei der Analyse der Sodalaugen, der gelben Schwefellaugen u. s. w. kennen lernen werden.

Drittes Capitel.

Verschiedene Methoden zur Darstellung des Sulfats.

Nur ein geringer Theil des Natriumsulfats wird im krystallisirten Zustande als Glaubersalz dargestellt, wesentlich nur das für Kältemischungen und für pharmaceutischen Gebrauch bestimmte, wo es meist nur in der Thierheilkunde angewendet wird; fast alles wird als calcinirtes Glaubersalz oder „Sulfat“ dargestellt und zum Theil als solches, z. B. in der Glasfabrikation, verwendet, zum Theil sofort weiter in Soda umgewandelt. Allerdings hat sich dieses Verhältniß seit Einführung der Ammoniakfodafabrikation schon sehr verschoben, und wird jedenfalls noch weiter zu Ungunsten dieser, früher der weitaus wichtigsten, Verwendung des Glaubersalzes verschoben werden.

Man kann die Darstellungsweisen des Sulfats in solche eintheilen, wobei es Hauptproduct, und solche, wobei es Nebenproduct ist. Bei weitem