universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige

Sulfat, Salzsäure, Leblancverfahren

Lunge, Georg

Braunschweig, 1894

Zehntes Kapitel. Allgemeines und Geschichtliches über künstliche Soda

urn:nbn:at:at-ubi:2-5392

O. N. Witt (Deutsch. Pat. Nr. 34 395) will Salmiak mit syrupdicker Phosphorsäure in Salzsäure und Ammoniumphosphat umsetzen, welches bei weiterem Erhitzen sein gesammtes Ammoniak abgiebt, so daß glasige Phosphorsäure zurückbleibt, die man in Wasser auflöst und von Neuem wie oben verwendet. Jurisch (Polyt. Journ. **267**, 431) hat dieses Verfahren einer eingehenden Laboratoriumsuntersuchung unterzogen und kommt zu dem Schlusse, daß man allerdings aus dem Salmiak auf diesem Wege alle Salzsäure austreiben kann, aber nur durch Anwendung eines Ueberschusses von Phosphorsäure, die man übrigens immer wieder verwenden kann. Von dem Ammoniak bekommt man nur 63,6 bis 86,1 Proc. (was allein das Verfahren zu einem praktisch unmöglichen machen würde). Jurisch bemerkt mit Recht, daß Witt's Verfahren an sich so lange nicht in die Praxis eingeführt werden kann, als man, wie bisher, kein Material für Oefen und Gefäße kennt, das auf die Dauer der schmelzenden Phosphorsäure Widerstand leistet.

Zehntes Capitel.

Allgemeines und Geschichtliches über künstliche Soda.

Die künstliche Soda hat längst die natürliche, zu der man auch die Pflanzensoda rechnen kann, in den Hintergrund gedrängt. Wir haben freilich gesehen (S. 68), daß große Aussicht vorhanden ist, daß die natürliche Soda in Zukunft einen erheblichen Theil des verlorenen Feldes wieder erobern wird; doch ist dies jedenfalls erst der Zukunft vorbehalten, und selbst dann wird sicher die künstlich fabricirte Soda den größeren Theil der Menschheit versorgen.

Seitdem Duhamel 1736 die Identität der Basis des Kochsalzes mit derjenigen des „mineralischen Alkalis“ nachgewiesen hatte, ist das Problem der Darstellung von künstlicher Soda wesentlich immer dasjenige gewesen, die Soda mit Vortheil aus Chlornatrium herzustellen. Die wenigen Ausnahmen hiervon werden besprochen werden, wenn wir die verschiedenen Verfahren zur Sodafabrikation behandeln werden, also erst im nächsten Bande. In diesem Bande behandeln wir dasjenige Verfahren, welches zuerst einen wirklichen ökonomischen Erfolg gehabt und beinahe ein Jahrhundert lang das fast allein herrschende gewesen ist, nämlich das von Leblanc. Sämmtliche übrigen, auch der große Rival des Leblanc-Verfahrens, das Ammoniak-Verfahren, müssen auf den dritten Band verspart werden.

Geschichtliches über die Fabrikation der künstlichen Soda.

Bis zur französischen Revolution war von den beiden fixen Alkalien die Potasche jedenfalls das wichtigere. Zwar hatten die Araber den Gebrauch der natürlichen als Bodenauswitterung erscheinenden Soda nach Spanien gebracht,

von wo ſie ihren Weg nach dem übrigen Europa gemacht hatte; auch kam, und zwar in viel bedeutenderen Mengen, die andere ſchon S. 68 ff. beſprochene Art von, meiſt als „natürlicher“ bezeichneter, Soda in den Handel, nämlich die „Barilla“ oder natronhaltige Aſche von Strandpflanzen; aber dieſe beide Quellen waren bei Weitem nicht hinreichend zur Deckung des Gebrauches für Seife und Glas, um von allen anderen Verbrauchsarten abzuſehen, und lieferten auch ein ſehr unreines Product. Die Potaſche war alſo damals das viel billigere, zu den meiſten Zwecken verwendete Alkali. Da man ſie aber damals (wie ja noch bis zur Mitte dieſes Jahrhunderts) ausſchließlich aus Holzaſche gewann, ſo war es kein Wunder, daß die vor 100 Jahren mit der Entwickelung der Baumwollinduſtrie und vieler anderer Induſtriezweige enorm wachſende Nachfrage von einer Technik, die auf eine ſo ſtationäre, ja mit dem Fortſchritte der Civiliſation ſogar ſtets abnehmende Quelle gegründet war, nicht mehr befriedigt werden konnte. Am wenigſten konnten die Wälder der Induſtrie-Nationen ſelbſt dafür mehr ausreichen, und der Bezug aus holzreicheren Gegenden, wie Rußland, Illyrien, Canada ꝛc., vertheuerte bei den damaligen ſchlechten Transportmitteln das Product ganz ungemein.

Es war daher ſehr natürlich, daß man ſich beſtrebte, als Erſatz für die ſtetig im Preiſe ſteigende Potaſche die Baſis aus dem Kochſalze darzuſtellen, von dem ja unerſchöpfliche Schätze in der Natur vorhanden ſind. Einen bedeutenden Antrieb gab dieſen Beſtrebungen der Preis von 12 000 Livres, welchen die franzöſiſche Akademie der Wiſſenſchaften 1775 für die Löſung der Frage ausſchrieb, welches die beſte Methode der Umwandlung des Kochſalzes in Soda ſei. Dieſer Preis iſt bis heutigen Tages noch nicht eingelöſt worden (allerdings zum Theil wohl deshalb, weil zur Zeit der endgültigen Löſung der Aufgabe die Akademie bereits aufgehoben war); aber man kann behaupten, daß jene Preisaufgabe doch den weſentlichſten Anſtoß zur Schöpfung der Sodafabrikation gegeben hat, obwohl dieſe „in der Luft lag“ und, wenn auch etwas ſpäter, jedenfalls hätte entſtehen müſſen. Freilich konnte der Preis damals zunächſt nicht ertheilt werden, weil keine der vorgeſchlagenen und zum Theil ſelbſt praktiſch ausgeführten Methoden, wie z. B. die von Malherbe, von Guyton de Morveaux, von de la Métherie ꝛc. den Anſprüchen an eine lebensfähige Induſtrie genügte; aber es ging aus dieſen, ſpeciell der letzteren, die Methode von Leblanc hervor, welche noch heutzutage den größeren Theil aller Soda liefert. Das Nähere darüber ſehe man weiter unten.

Es ſei jedoch ſofort darauf hingewieſen, was für einen Umſchwung in den Preisverhältniſſen der Alkalien die Erfindung der künſtlichen Soda hervorgebracht hat. Nach Goſſage's History of the Soda Manufacture (1863), p. 24, koſtete in England die Kryſtallſoda im Jahre 1814 noch 60 Pfd. St. (= 1200 Mk.) die Tonne. Sie wurde ſchon um 1806 von Loſh zu Walker bei Newcaſtle fabricirt, anfangs durch Zerſetzung von Kochſalz mit Bleiglätte, dann (nach Claphan, Soda Manufacture on the Tyne) durch Umſetzung von ruſſiſcher Potaſche (im Werthe von 40 Pfd. St. die Tonne) mit Kochſalz zu Chlorkalium und Soda, welche durch Kryſtalliſation getrennt wurden; ſpäter aber, nachdem Loſh auf einer Reiſe durch Frankreich das Leblanc'ſche Verfahren näher kennen

gelernt hatte, führte er dieſes ein. Nach Clapham erreichte die Soda (kryſtalliſirte) 1809 ſogar den Preis von 71 Pfd. St. Da um dieſe Zeit Kelp mit 3 Proc. Sodagehalt mit 11 Pfd. St. bezahlt wurde, ſo war jener Preis noch immer nicht zu hoch; Barilla mit 25 Proc. Sodagehalt koſtete 45 Pfd. St. die Tonne.

Im Jahre 1824, wo James Muspratt anfing, nach Leblanc's Verfahren zu arbeiten, war der Verkaufspreis der Kryſtallſoda nach Goſſage 18 Pfd. St., nach Clapham (nach den Büchern der Fabrik zu Walker) dagegen 29 Pfd. St. per Tonne; die Geſammtproduction von Großbritannien um jene Zeit wird von Goſſage auf 100 Tonnen, und 1850 bis 1860 auf 5000 Tonnen pro Woche geſchätzt (vermuthlich etwas zu hoch). Der Preis der Kryſtallſoda war 1878 im Durchſchnitt ſeit zehn Jahren etwa $4\frac{1}{2}$ Pfd. St. (= 90 Mk.), der calcinirten Soda 8 Pfd. St. (= 160 Mk.) pro Tonne geweſen; ſeit 1878 ſind die Preiſe noch bedeutend niedriger. Intereſſante, aber für uns zu weitläufig ſpecialiſirte Notizen über die Entſtehung der engliſchen Soda-Induſtrie finden ſich in den angeführten Schriften von Goſſage, Clapham (An account of the commencement of the soda manufacture on the Tyne, 1869) und Mactear (Report on the Alkali and Bleaching Powder Manufacture of the Glasgow District, 1876); allgemeiner gehalten ſind Wagner's Regeſten der Sodafabrikation, 1866. Seine Erzählung, ſowie alle anderen ähnlichen (z. B. in Stohmann-Kerl's Chemie, 3. Aufl., 5, 327), fußt großentheils auf dem Berichte einer 1855 von der franzöſiſchen Akademie niedergeſetzten Commiſſion, welche die Anſprüche der Nachkommen Leblanc's auf eine Nationalbelohnung prüfen ſollte; ſiehe Compt. rend. **62**, 553.

Der erſte Bewerber um den oben erwähnten Preis der franzöſiſchen Akademie und vermuthlich der Erſte, welcher einen induſtriellen Verſuch zur Bereitung von künſtlicher Soda machte (zwar hatte Scheele ſein Verfahren, Kochſalz durch Bleiglätte in Soda überzuführen, welches ſpäter durch Lord Dundonald und Loſh in England ausgeführt und viele Jahre darauf von mehreren Seiten wieder aufgenommen wurde, ſchon 1775 entdeckt, aber keinen Verſuch zur induſtriellen Verwerthung deſſelben gemacht), war der Benedictiner-Pater Malherbe (1778). Er ging vom Glauberſalz aus, das er mit metalliſchem Eiſen und Holzkohle in einem Flammofen glühte und nach dem Erkalten durch Auslaugen auf Soda verarbeitete. Maquer und Montigny ſtatteten einen günſtigen Bericht über dieſes Verfahren ab. Schon im nächſten Jahre (1779) wurde von Alban eine Fabrik zu Javel bei Paris nach dem Malherbe'ſchen Verfahren eingerichtet, ging aber nach einigen Jahren aus nicht bekannten Gründen wieder ein. Im Weſentlichen damit übereinſtimmend war das von Dr. Bryan Higgins 1781 in England patentirte Verfahren, wonach Glauberſalz mit Kohle geſchmolzen und dann Blei oder Eiſen zugeſetzt wurde. Dieſes Verfahren wurde ſpäter von E. Kopp (1855) noch einmal aufgenommen und erregte damals ſogar große Hoffnungen, daß es das Leblanc'ſche würde verdrängen können, freilich ohne Grund.

Nächſtdem traten Guyton de Morveau und Carny 1782 mit Errichtung einer Fabrik zu Croiſic in der Picardie auf, in welcher, nach einem

anderen von Scheele 1775 entdeckten Verfahren, ein befeuchtetes Gemiſch von Kochſalz und Kalk der Luft ausgeſetzt wurde, auf dem nach einiger Zeit eine Ausblühung von Soda an der Oberfläche erſchien. Die Fabrik mußte in Folge von fiscaliſchen, durch das Salzmonopol hervorgerufenen Gründen nach ſehr kurzer Zeit eingeſtellt werden, hätte übrigens keinesfalls mit jenem Verfahren nennenswerthe Reſultate erzielen können.

Bald darauf[1]) wurde ein anderer Vorſchlag von de la Métherie gemacht; man ſollte Glauberſalz mit Kohle glühen, wodurch ſchweflige Säure entweichen und kohlenſaures Natrium zurückbleiben ſollte. Man ſollte die Glühung in geſchloſſenen Retorten vornehmen und entweichende ſchweflige Säure in Bleikammern eintreten laſſen, daraus Schwefelſäure erzeugen und dieſe wiederum zur Darſtellung von Glauberſalz aus Kochſalz benutzen. Das wäre freilich ein ſehr ſchönes und glattes Verfahren, wenn die Reaction eben ſo einträte wie es ſich de la Métherie vorſtellte; bekanntlich bildet ſich aber beim Glühen von Glauberſalz mit Kohle nur ſehr wenig Natriumcarbonat, ſondern meiſt Schwefelnatrium (Hepar). Daß dies theilweiſe geſchehen könne, gab übrigens ſchon de la Métherie zu und ſchlug daher vor, dieſen Hepar (daneben aber doch auch etwa fertiges Natriumcarbonat!) durch Eſſigſäure oder eine andere organiſche Säure zu zerſetzen und das gebildete eſſigſaure Natriumſalz durch Calciniren in Soda zu verwandeln.

So wenig brauchbar auch dieſes Verfahren ſein konnte, ſo gab es doch Leblanc, nach ſeinem ausdrücklichen Berichte (bei der franzöſiſchen Commiſſion), den Anſtoß zu ſeinem eigenen Verfahren, indem er zu dem von ſeinem Vorgänger nicht erreichten Ziele durch Zuſatz von kohlenſaurem Kalk gelangte.

Eine dritte Fabrik, welche noch vor dem Ausbruch der franzöſiſchen Revolution, alſo noch vor Leblanc, in Thätigkeit war, iſt die von Athénas in Paris; es wurde daſelbſt Kochſalz durch Eiſenvitriol, ſpäter durch Röſten mit Schwefelkies oder kieshaltiger Braunkohle in Glauberſalz (vergl. oben S. 111 und 122), und dieſes hierauf nach der Methode von Malherbe in Soda übergeführt.

Keine der nach den erwähnten Methoden eingerichteten Fabriken vermochte ſich längere Zeit zu halten, obwohl es ihnen weder an Capital, noch an Intelligenz, noch an dem Beirathe der erſten franzöſiſchen Chemiker fehlte; ſie vermochten weder im Preiſe noch in der Qualität mit der aus Spanien importirten Pflanzenſoda zu concurriren, und würden dies, wenigſtens in Bezug auf erſteren, vermuthlich ſelbſt heute noch nicht thun können. Es war aber einem anderen Franzoſen vorbehalten, die geſtellte Aufgabe vollſtändig zu löſen.

Nicolas Leblanc, ein unſterblicher Name in der Geſchichte der chemiſchen Technologie und der Erfindungen überhaupt, wurde am 6. December 1742 zu Ivoy-le-Pré im heutigen Departement Cher geboren[2]). Er ſtammte

[1]) Nach dem franzöſiſchen Commiſſionsbericht wäre es 1789 geweſen; dies ſtimmt aber abſolut nicht mit der Angabe, daß Leblanc ſchon 1787 aus de la Métherie's veröffentlichtem Verfahren den Anſtoß zu dem ſeinigen hergenommen habe.

[2]) Die früheren, vielfach unrichtigen Angaben über Leblanc ſind von ſeinem Enkel (Anaſtaſi, Nicolas Leblanc et ses travaux, Paris, Hochette, 1884) berichtigt worden. Vergl. auch: Suscription publique internationale pour l'érection

aus einer wenig begüterten Familie und hat augenſcheinlich keine bedeutende Jugendbildung genießen können. 1759 kam er nach Paris und begann dort Chirurgie und Medicin zu ſtudiren, bald darauf auch Chemie, und zwar unter Darcet im Collège de France. Lavoiſier, Vauquelin, Fourcroy, Hauy waren ſeine Studiengenoſſen. Er erhielt das Diplom eines Magiſters der Chirurgie und wurde nun 1780 Leibarzt des Herzogs von Orléans, als College ſeines früheren Mitſchülers Berthollet. 1776 verheirathet und unter ſehr beſcheidenen Umſtänden den Beruf eines Arztes ausübend, war er doch wiſſenſchaftlich auf anderen Gebieten thätig und erhielt für ſeine 1786 bis 1792 der Akademie überreichten Arbeiten über Kryſtalliſation die Anerkennung dieſer Körperſchaft. Auf Veranlaſſung der von der Akademie geſtellten Preisfrage beſchäftigte er ſich mit dem Problem der Darſtellung von künſtlicher Soda und war, wie ſchon erwähnt, durch de la Métherie's unpraktiſchen Vorſchlag angeregt, auf den richtigen Weg gekommen. Dies ſoll 1787 geſchehen ſein. Im Jahre 1789 ſchlug er dem Herzog von Orléans vor, das neue Verfahren fabrikmäßig auszubeuten. Ehe der Herzog darauf einging, erbat er von Darcet, dem Profeſſor der Chemie am Collège de France, ein Gutachten darüber; Darcet ließ das Verfahren von einem Aſſiſtenten Dizé im Kleinen „wie im Großen“ unter ſeinen Augen erfolgreich probiren und ſtellte ein darauf lautendes Zeugniß (datirt 24. März 1790) aus.

Am 27. März 1790 deponirte Leblanc bei dem Notar Brichard eine genaue Beſchreibung ſeines Verfahrens, in Form eines verſiegelten Schreibens. Dies geſchah in Folge eines am 12. Januar 1790 vor dem Notar James Lutherland in London auf 20 Jahre abgeſchloſſenen Societäts-Vertrages[1]), an dem Leblanc, Dizé und der Herzog von Orléans betheiligt waren. Leblanc verpflichtete ſich, ſein Sodaverfahren, und Dizé ein von ihm erfundenes Bleiweißverfahren, mit Darcet's Beſtätigung derſelben, ſchriftlich und verſiegelt bei dem Notar Brichard zu hinterlegen. Der Herzog von Orléans ſollte zur Ausführung der Verfahren in die Hände ſeines Rentenverwalters Henri Shée die Summe von 200 000 Livres deponiren und dieſe Summe mit 10 Proc. aus dem erſten Gewinne des Unternehmens verzinſt bekommen. Der Mehrertrag ſollte in der Weiſe vertheilt werden, daß der Herzog $^9/_{20}$, Leblanc und Dizé zuſammen $^9/_{20}$ und Shée $^2/_{20}$ bekämen; doch wurde Leblanc ein Minimaleinkommen von 4000 Livres, Dizé ein ſolches von 2000 Livres garantirt.

Die damals bei dem Notar Brichard niedergelegte, vom 17. März 1790 datirte, Specification war 1856 noch vorhanden, wurde von der Commiſſion eröffnet und zeigte folgenden Inhalt: Man zerſetzt Kochſalz nach Glauber's Verfahren mit Vitriolöl, wozu etwa ſein gleiches Gewicht erforderlich iſt. Um die

---

d'une statue à la mémoire de Nicolas Leblanc, gedruckt in Coulommiers (ohne Datum); ferner: Scheurer-Keſtner, Nicolas Leblanc et la soude artificielle (Revue scientifique, 25. März 1885); Flückiger, Zur Geſchichte der Soda, (Archiv d. Pharm. **23**, 865).

[1]) Aus keiner der mir zugänglichen Quellen, auch nicht aus der ausführlichen Biographie von Anaſtaſie, iſt erſichtlich, warum jener Vertrag in London abgeſchloſſen worden iſt.

Salzſäure möglichſt vollſtändig zu gewinnen, kann man ſie in Ammoniakwaſſer leiten, oder erſt condenſiren und dann mit erſterem vermiſchen. Das Glauberſalz wird ſtark geglüht, um die letzten Antheile der Säure zu entfernen, und dann gepulvert. Man miſcht eine beliebige Menge davon mit der Hälfte ihres Gewichtes Kreide und einem Viertel ihres Gewichtes Kohle, mahlt das Ganze fein und bringt es in Tiegel, welche davon nur zu zwei Dritteln gefüllt werden dürfen. Die Tiegel werden bedeckt, aber nicht hermetiſch verſchloſſen, um den brennenden Gaſen einen Ausweg zu laſſen, und anfangs gelinde, dann aber bis zum Schmelzen der Maſſe erhitzt. Dieſe geräth in breiigen Fluß, wird dabei in kohlenſaures Natron verwandelt und aus den Tiegeln genommen. Um ſie zu reinigen, pulvert man die Schmelze und kocht ſie mit Waſſer; aus der Löſung ſcheidet ſich beim Verdampfen die Soda in Kryſtallen aus und wird in heißer Luft getrocknet. Oder man läßt die erkaltete und gröblich zerkleinerte Schmelze an der Luft zerfallen und wäſcht dann wie oben aus. Die Kalkerde und unverbrannte Kohle werden durch Abſetzenlaſſen oder Filtriren entfernt. Das Ammoniakwaſſer wird durch Verbrennung thieriſcher Subſtanzen gewonnen; der Salmiak wird ſublimirt. Die Richtigkeit dieſer Angaben wird von Darcet beſtätigt.

Dizé's ebenfalls vorgefundene Beſchreibung bezieht ſich nur auf die Darſtellung von Bleiſulfat aus Bleinitrat und Schwefelſäure; es geht aus den Documenten deutlich hervor, daß er mit der Erfindung des Sodaproceſſes gar nichts zu thun hatte, und dieſe ausſchließlich Leblanc gehört; zwar hat Dizé nach Leblanc's Tode im Jahre 1810 und ſelbſt noch 1852 ihm das Verdienſt der Erfindung rauben wollen, iſt aber ſchon bei ſeinen Lebzeiten und namentlich in Folge jenes Commiſſionsberichtes nach ſeinem Tode der Entſtellung der Wahrheit überführt worden.

Ein neuer Vertrag vom 27. Januar 1791 beſtimmt, daß der Herzog von Orléans Herrn Shée die Summe von 200 000 Livres überweiſen ſoll, und daß Capital und Zinſen ihm mit 10 Proc. vom erſten Reingewinn zurückerſtattet werden ſollen. Darüber hinaus ſoll der Gewinn ſo vertheilt werden, daß der Herzog $^9/_{20}$, Leblanc und Dizé zuſammen $^9/_{20}$ und Shée $^2/_{20}$ erhalten. Sollte der jährliche Gewinn ſich auf mehr als eine Million (alſo 500 Proc. von dem Geſellſchafts-Capital!) ſteigern, ſo ſollte der über eine Million bleibende Ueberſchuß nach einem etwas verſchiedenen Verfahren vertheilt werden.

Am 25. September 1791 erhielt Leblanc auf den Bericht von Darcet, Desmarets und de Servières vom Comité d'Agriculture et du Commerce de l'Assemblée nationale ein Patent auf ſein Verfahren für 15 Jahre. Die Beſchreibung des Proceſſes, welche er darin giebt, verdient wörtlich hier wiedergegeben zu werden, da ſie in der That alle weſentlichen Punkte enthält, welche bis beinahe auf die neueſte Zeit darüber geltend waren:

„Zwiſchen eiſernen Walzen pulvert und miſcht man folgende Subſtanzen:

100 Pfund waſſerfreies Glauberſalz,
100 „ reine Kalkerde, Kreide von Meudon,
50 „ Kohle.

Die Miſchung wird in einem Flammofen ausgebreitet, die Arbeitslöcher verſchloſſen und geheizt; die Subſtanz gelangt in breiförmigen Fluß, ſchäumt auf

und verwandelt ſich in Soda, welche ſich von der Soda des Handels nur durch einen weit höheren Gehalt unterſcheidet. Die Maſſe muß während der Schmelzung häufig gerührt werden, wozu man ſich eiſerner Krücken, Spatel u. ſ. w. bedient. Aus der Oberfläche der ſchmelzenden Maſſen brechen eine Menge Flämmchen hervor, welche der Flamme einer Kerze ähnlich ſind. Sobald dieſe Erſcheinung zu verſchwinden anfängt, iſt die Operation beendigt. Die Schmelze wird dann mit eiſernen Krücken aus dem Ofen gezogen und kann in beliebigen Formen aufgefangen werden, um ihr die Form der im Handel vorkommenden Sodablöcke zu geben.

Die Operation kann auch in geſchloſſenen Gefäßen, Tiegeln, vorgenommen werden, wird aber dadurch koſtſpieliger. Auch können die Verhältniſſe der Rohſtoffe abgeändert, z. B. weniger Kalk und Kohle genommen werden; doch die oben ausgeführten Verhältniſſe haben das beſte Reſultat geliefert. Die angegebenen Quantitäten liefern mehr als 150 Pfd. Soda.

Die Flammöfen müſſen dauerhaft gearbeitet ſein, von feuerfeſten Steinen und mit eiſernen Ankern verſehen. Die Länge des Herdes beträgt 6 Fuß vom Feuerraum bis zum Schornſtein, die Breite 4 Fuß 2 Zoll; das Gewölbe iſt ſehr flach und hat 19 Zoll größte Breite. Im Uebrigen ſind dieſe Oefen allgemein bekannt."

Wie man ſieht, waren hier alle Bedingungen wenigſtens zur Darſtellung der Rohſoda ſo klar hingeſtellt, daß bei auch nur mäßigem Geſchick in der Einrichtung der Fabrik ein pecuniärer Erfolg nicht ausbleiben konnte, in Anbetracht des verhältnißmäßig enormen Preiſes, welchen man damals für die Soda in Form von Barilla oder Varec zahlte (ſ. S. 381). Es ſcheint auch, als ob die nach obigem Vertrag von Leblanc und Dizé zu St. Denis unter dem Namen „La Franciade" angelegte Fabrik ſehr gut proſperirt hätte; täglich wurden 250 bis 300 kg Soda, nebſt Bleiweiß und Ammoniakſalz dargeſtellt; in Folge des Krieges mit Spanien war der Preis der Pflanzenſoda auf 110 Frcs. geſtiegen und blieb ein großer Nutzen bei der Fabrikation aus Kochſalz. Aber nach kurzer Zeit ſollte Alles verloren gehen. Der „Bürger Egalité" wurde im April 1793 vom Wohlfahrtsausſchuſſe verhaftet und am 6. November deſſelben Jahres hingerichtet. Seine Güter, und damit die Fabrik La Franciade, wurden confiscirt, ihr Inventar öffentlich verkauft und zerſtreut. Am 8. Pluvioſe des Jahres II (Februar 1794) wurde die Fabrik, deren Betrieb ſchon vorher zwangsweiſe eingeſtellt war, von einer Commiſſion der Municipalität inventariſirt; vier Tage ſpäter erſchien im Moniteur ein Decret, welches das immer noch einen großen Werth repräſentirende Patent Leblanc's vernichtete. Der Wohlfahrtsausſchuß hatte auf die Anregung von Carny, der an der Soda-Fabrik zu Croiſic (ſ. o.) betheiligt war, beſchloſſen, daß alle Diejenigen, welche Sodafabriken betrieben, gehalten ſein ſollten, alle ihnen bekannten Mittel und Wege der Sodaerzeugung binnen 20 Tagen bei einer beſonderen Commiſſion zum Beſten des Staates und mit Hintanſetzung aller beſonderen Vortheile und Privatſpeculationen niederzulegen, um die Feſſeln der Handelsabhängigkeit von fremden Nationen abzuſtreifen, und dem Vaterlande Vortheile für ſeine Vertheidigungsmittel zu gewähren. Die Commiſſion beſtand aus Lelièvre, Pelletier, Giroud und Darcet. Leblanc und Dizé gaben ihr Verfahren ſofort preis, wozu ſie ſelbſtverſtändlich bei Gefahr ihres Lebens

gezwungen waren, obwohl ſie ſich nicht verhehlen konnten, daß dies ihren Ruin bedeutete. Daſſelbe thaten Carny (der ſich wahrſcheinlich ſchon längſt überzeugt hatte, daß an ſeinem Verfahren nicht viel zu erholen ſei), Alban (Nachfolger von Malherbe), Athénas und der Eigenthümer des Verfahrens von de la Métherie, Ribeaucourt. Schließlich wurde auch als ſechstes das inzwiſchen bekannt gewordene Verfahren von Scheele mit Bleioxyd (ſ. o.) mit zugezogen. Der amtliche Bericht der Commiſſion erklärte die Methode von Malherbe und Athénas für die ökonomiſch vortheilhafteſte, namentlich wenn man Pyrite oder pyrithaltige Braunkohle zur Ueberführung des Kochſalzes in Glauberſalz verwende, verkannte aber im Uebrigen nicht die Vorzüge des Leblanc'ſchen Verfahrens vor den meiſten anderen Methoden. Wenn auch die Commiſſion in ihrem Urtheil nicht ganz das Richtige traf, ſo ſollte man ihr doch daraus keinen Vorwurf machen. Leblanc's Methode hatte damals noch keine Zeit gehabt, ihre praktiſche Ueberlegenheit über die anderen Verfahren entſprechend zu bewähren, und ſind doch ſehr tüchtige Männer (E. Kopp und Longmaid) 60 Jahre ſpäter wiederum auf die damals für die beſten gehaltenen Methoden zurückgekommen, wenn auch freilich ohne nachhaltigen Erfolg.

Der Wohlfahrtsausſchuß veröffentlichte, gemäß Beſchluß vom 8. Pluvioſe des Jahres II, das Patent von Leblanc, nebſt ausführlicher Beſchreibung aller Einzelheiten des Verfahrens, der Oefen und Apparate, mit Plänen der Fabrik La Franciade. Nach der (in dieſem Falle wohl doch übertriebenen) Angabe von Anaſtaſi hätte man dort ſeit drei Jahren ſchon 700 „Milliers“ Soda im Jahre gemacht, was angeblich zu dem niedrigſten Preiſe von 40 Frcs. für den Centner = 420 000 Frcs. betrug, von denen 112 000 Frcs. reiner Nutzen war, ohne das Bleiweiß und Ammoniakſalz zu rechnen. Unbegreiflicherweiſe wurde dennoch die Fabrik, wie oben erwähnt, nach der Hinrichtung des Herzogs geſchloſſen und ihr Inventar, das bei der Verſteigerung immer noch 120 818 Frcs. 42 Cts. einbrachte, zum Beſten der Nation confiscirt, ohne irgend welche Entſchädigung für Leblanc, wie wir noch genauer ſehen werden.

Wir finden ihn ſeit 1792 und bis 1797 als Adminiſtrator des Seine-Departements, in welchem nicht bezahlten Ehrenamte er eine Menge von Arbeiten für den Staat verrichtete. 1794 war er einmal Verwalter der Pulver- und Salpeterfabrik im Arſenal, und empfing eine (wieder unbezahlte) Miſſion zur Reorganiſation der Induſtrie in den Departements Tarn und Aveyron. Er war einer der Gründer der an die Stelle der alten Akademie der Medicin tretenden Société de santé und anderer gelehrten Geſellſchaften, denen er eine Menge von chemiſch-techniſchen Mittheilungen machte, u. A. über Nickel, rothes Queckſilberoxyd, Ammoniakſalze, Salpeter, Stickſtoffdünger u. ſ. w. Sein letztes öffentliches Amt war das eines Abgeordneten zum Rath der Alten für das Departement Paris im Jahre 1798; ſeine Tochter erkrankte und ſtarb vor Schreck über dieſe gefährliche Wahl. Aber alles dies brachte ihm nichts ein; er war in der That durch die Confiscation der Fabrik zu St. Denis um alle Mittel gebracht worden und befand ſich in bitterer Armuth, während er zuſehen mußte, wie an anderen Orten, ja zu St. Denis ſelbſt, Fabriken entſtanden, die ſein als öffentliches Eigenthum erklärtes Verfahren ausnützten.

Allerdings reclamirte Leblanc unaufhörlich wegen des ihm bei der Confiscation zugeſagten Schadenerſatzes, aber ſieben Jahre lang ohne Erfolg. Endlich, am 17. Floréal VIII (1801), wurde die Fabrik in ihrem ruinirten Zuſtande der Geſellſchaft Leblanc und Dizé zurückgegeben, mit dem Verſprechen ſpäterer Entſchädigung. Nach abermals vier Jahren, am 5. November 1805, wurde der Anſpruch der Geſellſchafter auf Entſchädigung durch Schiedsſpruch von Vauquelin und Deyeux feſtgeſtellt, und auf Leblanc wäre davon die an ſich nach den Verhältniſſen elende Summe von 52473 Frcs. gekommen; aber dieſe Summe iſt weder Leblanc noch ſeinen Nachkommen je ausgezahlt worden. Die Entſcheidung fiel dahin aus, daß Leblanc's und Dizé's Anſprüche durch die „unentgeltliche“ Ueberlaſſung der, in ihrem damaligen Zuſtande ganz werthloſen, Fabrik La Franciade für ausgeglichen angeſehen werden müßten.

Für Leblanc, der die ihm gebührende Summe auf eine Million berechnet hatte, war dies ein bitterer Hohn. Er hatte nach Ueberlaſſung der Fabrik ſeine ſämmtlichen Mittel und Alles, was er zu ſchweren Zinſen dazu borgen konnte, auf die nöthigſten Ausbeſſerungen verwendet, aber konnte gar nichts für den Betrieb übrig behalten. Den Preis der Akademie von 12000 Frcs. von 1789 hatte er nie erhalten. Im Jahre 1799 war ihm von dem Miniſter Neufchateau die Summe von 3000 Frcs. als „Nationalbelohnung“ für ſeine Erfindung, deren Wichtigkeit allgemein anerkannt wurde, bewilligt worden; aber auch von dieſer elenden Summe wurden ihm nur 600 Frcs. ausbezahlt. Ein Darlehen von 2000 Frcs., das ihm im Jahre 1803 die Société d'encouragement bewilligt hatte und ein vom Miniſter Chaptal erhaltenes Almoſen von 300 Frcs. iſt alles, was die franzöſiſche Nation weiter für Leblanc gethan hat, trotzdem er unaufhörliche Reclamationen und Bitten an die zuſtändigen Stellen richtete. Die für ihn factiſch vernichtende Entſcheidung vom 5. November 1805 raubte ihm jede Hoffnung, aus der Armuth, in der er ſich mit ſeiner Familie befand, herauszukommen. Gebrochen an Leib und Seele, kehrte er zu ſeiner kranken Frau und darbenden Familie, in ſeine, in der ruinirten Fabrik befindliche Wohnung, zurück. Am 16. Januar 1806 machte er daſelbſt der ihn von allen Seiten bedrängenden Verzweiflung durch einen Piſtolenſchuß ein Ende. So endete dieſe erſchütternde Tragödie, und Niemand weiß, wo das Grab eines der größten Erfinder Frankreichs ſich befindet. Seine Familie mußte ſich durch den mühſamen Ertrag ihrer Handarbeit ernähren, und erſt nach 50 Jahren ſind ſeine Nachkommen durch Napoleon III. einigermaßen entſchädigt worden. Im Jahre 1886 endlich wurde dem großen Manne eine Bildſäule im Conſervatoire des Arts et Métiers in Paris errichtet.

Die Angabe von Muspratt (Chemistry 2, 919), daß Leblanc von der engliſchen Regierung eine anſehnliche Belohnung empfangen habe, findet ſich ſonſt nirgends beſtätigt und klingt völlig unglaublich, zumal, wenn man auf der einen Seite den erbitterten, damals zwiſchen England und Frankreich herrſchenden Krieg, und auf der anderen Seite den Umſtand bedenkt, daß Leblanc's Verfahren erſt viel ſpäter in England eingeführt worden iſt.

Muspratt will ferner dem ſchon erwähnten Dr. Bryan Higgins das Verdienſt zuweiſen, der Erfinder des Proceſſes geweſen zu ſein, weil ſein Patent

ſchon vom 31. Juli 1781 datirt; aber hiervon kann nicht die Rede ſein. Higgins' Patent, welches auch mir vorliegt, bezieht ſich zunächſt auf die Darſtellung von Glauberſalz. Dieſes ſoll dann mit kohligen Subſtanzen in gewiſſen Verhältniſſen gemiſcht und in einem Flammofen geſchmolzen werden, bis eine Schwefelleber entſteht. Alsdann ſoll man eine gewiſſe Menge metalliſches Blei hineinwerfen, und wenn dieſes geſchmolzen iſt, das Ganze gut zuſammenrühren, bis der Schwefel ſich mit dem Blei verbindet und das ſo entſchwefelte „mineraliſche Alkali" (jedenfalls eine kauſtiſche Soda mit etwas kohlenſaurem und viel Schwefelnatrium) als eine deutlich verſchiedene Schicht darüber ſchwimmt; dieſes ſollte dann durch Abſtechen gewonnen werden. Statt des Bleies ſollte man auch andere Metalle, wie Eiſen oder Zinn, anwenden können. Oder eine Löſung von Schwefelleber ſoll mit ſo viel Weinſtein, als ſie auflöſen kann, dann mit gepulverter Kreide verſetzt, die geklärte Flüſſigkeit abfiltrirt, zur Trockniß eingedampft und calcinirt werden. Muspratt giebt zu, daß dies Verfahren in commercieller Beziehung werthlos geweſen ſei; aber weil Higgins ſagte, man dürfe auch Eiſen oder andere Metalloxyde (Higgins ſagt: „Metalle") ſtatt des Bleies anwenden, ſo habe er ganz klar den Gang des Proceſſes für Leblanc vorgezeichnet, welcher einfach ſtatt Eiſenoxyd Calciumoxyd genommen habe; es ſei alſo Higgins der wirkliche Erfinder des Proceſſes! Hier iſt überſehen: 1. daß Higgins' Proceß nicht von Eiſenoxyd, ſondern von metalliſchem Eiſen ſpricht; 2. daß er jedenfalls nur mit Blei gearbeitet und das Eiſen, Zinn ꝛc. nur in das Patent geſetzt hat, um ſicher zu gehen; 3. daß ſchon 1778 Malherbe das Eiſen in derſelben Weiſe angewendet hatte; 4. daß Leblanc nicht Calciumoxyd, ſondern Calciumcarbonat nimmt; 5. daß Leblanc nicht eine Schwefelleber macht und dann etwa Kalk hineinwirft, wie er es hätte thun müſſen, wenn er wirklich auf Higgins' Schultern geſtanden hätte; 6. endlich, daß ein himmelweiter Unterſchied zwiſchen den Patenten in jeder Beziehung beſteht. Wenn ſchon Dizé den Erfinderruhm Leblanc's nicht hat ſtehlen können, ſo wird ihm Bryan Higgins noch weniger Gefahr bringen!

Uebrigens nahm A. Fordyce einen Tag ſpäter als Higgins ein engliſches Patent für das gleiche Verfahren, in welchem neben Eiſen auch Eiſenkalk erwähnt wird.

Mit Leblanc's Tode ging ſein, ja ſchon vorher von Anderen ausgenutztes, Verfahren nicht zu Grunde. Noch in ſeinem Todesjahre entſtand eine Sodafabrik von Payen in Paris, eine andere von Carny zu Dieuze, und in demſelben Jahre wurden von der Spiegelmanufactur zu St. Gobain ſchon Spiegel mit Leblanc-Soda fabricirt, ausgeſtellt. Die Sodafabrikation hat ſich dann in verſchiedenen Departements mächtig entwickelt; ſo im Norden, bei Rouen, zu Chauny bei St. Gobain, im Süden zu Alais und Marſeille, im Oſten zu Thann bei Mülhauſen (jetzt deutſches Gebiet). In England iſt, wie vorweg bemerkt ſei, das Leblanc'ſche Verfahren zuerſt durch W. S. Loſh eingeführt worden, der es in Paris ſelbſt kennen lernte. Trotzdem es ſich ſo gut bewährt hatte, legte Loſh, nach England zurückgekehrt, aber merkwürdigerweiſe zunächſt nicht nach dieſem, ſondern nach dem Scheele'ſchen Verfahren eine Fabrik an, und zwar zu Walker am Tyne, wo eine ſchwache Salzquelle die Veranlaſſung hierzu gab; und auch ſpäter noch wurden dort alle möglichen Verfahren, als die richtigen, probirt. So zerſetzte man

z. B. ruſſiſche Potaſche mit Salzſoole nach Dundonald's Patent. Um dieſelbe Zeit (1803 bis 1818) machte man zu St. Rollox bei Glasgow Soda aus den Chlorentwickelungs-Rückſtänden, welche damals eine Miſchung der Sulfate und Chloride von Natrium und Mangan waren, durch Calciniren mit Kohlenſtaub und Auslaugen mit Zuſatz von Aetzkalk. Es ſcheint, daß Loſh erſt 1814, alſo zwanzig Jahre nach Leblanc, deſſen Verfahren zum erſten Male in England in Anwendung brachte, und zwar in ganz kleinem Maßſtabe, indem man in ſeiner Fabrik 25 kg Sulfat mit gelöſchtem Kalk und Kohle zu Broden ſchmolz; dies wurde 1820 auf Beſchickungen von 50 kg Sulfat ausgedehnt. Schon 1816 correſpondirte auch die Firma Tennant in Glasgow mit Chaptal und Darcet über das Leblanc'ſche Verfahren und führte es 1818 definitiv ein (Mactear S. 25); zu Ende dieſes Jahres verkaufte man dort ſchon Soda, und zwar zu 42 Pfd. St. die Tonne Kryſtallſoda! Es wurden damals 100 Tonnen, 1829: 1400 Tonnen, 1876: 14 000 Tonnen in jener Fabrik gemacht. Auch Kaliumcarbonat wurde daſelbſt ſchon 1820 nach Leblanc's Verfahren gewonnen, und zwar koſtete dieſes 1820 nur 15 Pfd. St. die Tonne, was den enormen Umſchwung in den Preisverhältniſſen der Kali- und Natronſalze ſeit jener Zeit klar legt. Erſt 1833 wurde in Glasgow calcinirte Soda gemacht, und zu 22 Pfd. St. die Tonne (gegen 12 Pfd. St. für Kryſtallſoda) verkauft; 1865 wurden davon 12 500 Tonnen daſelbſt gemacht.

Die Einführung des Leblanc-Verfahrens in England im Großen datirt erſt von der Aufhebung der enormen Salzſteuer (bis 30 Pfd. St. die Tonne), und wurde im Jahre 1823 durch James Muspratt ins Werk geſetzt. Anfangs wollten die Seifenſieder die neue Soda nicht kaufen, weil ſie ſo verſchieden von der ihnen vertrauten Barilla oder dem Kelp, nämlich ſo ſehr viel reiner und ſtärker war, und Muspratt mußte größere Mengen davon an ſie verſchenken, um ſie von der Vorzüglichkeit des neuen Productes zu überzeugen. Freilich wirkte dies bald, und um dem reißenden Abſatze zu genügen, mußte die rohe Soda aus den Schmelzöfen, kaum ſoweit erkaltet, daß ſie ſich handhaben ließ, an die Käufer abgegeben werden. J. Muspratt's Sohn, Ed. K. Muspratt, erzählt (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 409), daß Anfangs überhaupt nur Rohſoda gemacht wurde, die 24 Proc. Na_2O (äquivalent mit 40 Proc. Na_2CO_3) titrirte, alſo ſchon ein recht gutes Product war, und von den Liverpooler Seifenſiedern ſehr gern genommen wurde. Da man aber fand, daß dieſe Waare beim Lagern an der Luft an Stärke abnahm (natürlich durch Oxydation des Schwefelcalciums zu Calciumſulfat und Zerſetzung des letzteren mit der Soda), ſo ſchritt man dazu, die Rohſoda mit Waſſer auszulaugen und die Löſung durch Eindampfen und Calciniren in weiße Soda umzuwandeln (wie es die Franzoſen ſchon längſt gethan hatten).

Sechs Jahre lang blieb Muspratt's Fabrik vereinzelt, abgeſehen von einigen damals ſehr kleinen Fabriken am Tyne ꝛc. Der Aufſchwung, welchen die engliſche Sodafabrikation ſeitdem genommen hat, iſt allbekannt; es ſei hier nur erwähnt, daß ſie ſich faſt ganz auf zwei Diſtricte concentrirt, nämlich auf das ſüdliche Lancaſhire und die Ufer des Tyne-Fluſſes; außerdem finden ſich in Schottland einige Fabriken, darunter die früher größte aller Sodafabriken von Tennant zu St. Rollox bei Glasgow, einige andere in Staffordſhire und den

benachbarten Grafſchaften, und in Irland eine Anzahl von Fabriken, welche nur bis zum Sulfat gehen. Die wichtigſten techniſchen Fortſchritte ſind in dem Diſtricte von Lancaſhire gemacht worden; ſie knüpfen ſich vor allem, außer an den Namen Muspratt, an die von Goſſage, Shanks, Gamble u. a. m. Die große Umwälzung des Erſatzes von Handöfen durch rotirende Sodaöfen knüpft an die von Elliott und Ruſſel in St. Helens 1853 gemachte Erfindung der Letzteren an; ſie wurden allerdings erſt zehn Jahre ſpäter am Tyne von Stevenſon und Williamſon in praktiſche Form gebracht, um dann wieder nach Lancaſhire zurückzukehren. Dieſem letzteren Diſtricte faſt ausſchließlich verdankt man die Darſtellung der kauſtiſchen Soda (etwa ſeit 1853), die ſeitdem der Hauptartikel dieſes Diſtrictes und heute die einzig lebensfähige Form der Leblanc-Soda geworden iſt.

In Deutſchland wurde die erſte Soda nach Leblanc in der Fabrik von Hermann u. Sohn zu Schönebeck dargeſtellt, welche jedoch noch 1843 nicht viel über 200 Tonnen jährlich producirte. Eine zweite Fabrik entſtand in Ringkuhl bei Caſſel unter der Firma Pfeiffer, Schwarzenberg u. Comp. Seitdem ſind in den meiſten kohlenführenden und einigen anderen Gegenden Deutſchlands Sodafabriken entſtanden, welche heute nicht nur den ganzen Bedarf des Landes an Soda decken, ſondern Deutſchland ſogar ſchon zu einem nicht unbedeutenden Ausfuhrlande für dieſen Artikel gemacht haben.

In Oeſterreich wurde die erſte Sodafabrik erſt 1851 zu Hruſchau in Mähren von Miller u. Hochſtetter begründet, darauf eine andere zu Petrowitz in Schleſien; beide beſtehen noch heute. Die Fabrik zu Außig wurde 1856 von Guſtav Clemm angelegt und iſt unter der ſpäteren Leitung von Max Schaffner eine der größten und beſten ihrer Art geworden.

Das Leblanc'ſche Verfahren wird im Princip noch heute überall in derſelben Weiſe befolgt, wie es der Erfinder angegeben hat, und die enormen Aenderungen, welche die Fabrikationsweiſe im Laufe der Zeit erfahren hat, beziehen ſich weſentlich nur auf die zur Ausführung des Verfahrens dienenden Apparate. Um von den Veränderungen in der Schwefelſäurefabrikation abzuſehen, welche ſich ja ſo gut wie ganz in Verbindung mit der Sodafabrikation weiter entwickelt hat, ſind die hauptſächlichſten Merkſteine in der Fabrikation des Sulfats und der Soda ſelbſt: die Vergrößerung der Sodaöfen durch Darcet; die Einführung der Koksthürme zur Condenſation der Salzſäure durch Goſſage; diejenige der eiſernen Zerſetzungsſchalen für Sulfat durch Gamble und Lee; diejenige der rationellen Auslaugung (früher Shanks zugeſchrieben); diejenige der kauſtiſchen Soda, weſentlich durch Goſſage; diejenige der rotirenden Sodaöfen durch Stevenſon und Williamſon, ſowie maſchineller Vorrichtungen in der ganzen Fabrikation; diejenige der Schwefelregeneration durch Schaffner und Mond und ſpäter durch Chance.

Während des größten Theiles des Jahrhunderts, durch welches das Leblanc-Verfahren ſchon beſtanden hat, iſt es das faſt allein herrſchende für die Sodafabrikation geweſen, trotz der unleugbaren großen Schattenſeiten, die ihm anhängen. Zu dieſen gehört in erſter Linie, daß die Umwandlung des Chlornatriums in Soda durch einen Zwiſchenkörper, den Schwefel, vermittelt wird, der früher gar

nicht und auch ſpäter bis auf die neueſte Zeit nur ſehr unvollkommen wieder gewonnen wurde, und der in den Rückſtänden der Fabrikation Uebelſtände verurſachte, die mit der größeren Ausdehnung der Induſtrie immer unerträglicher wurden. Abgeſehen hiervon, erhöhten ſich durch den Verbrauch an Schwefel die Koſten des Verfahrens ſehr bedeutend, wozu dann noch kommt, daß in Folge des großen Umweges der Reaction der Verbrauch der Kohlen ein ſehr bedeutender iſt, nämlich für kohlenſaures Natron etwa das dreifache, für Aetznatron das vierfache vom Gewichte des erzeugten Productes. Auch die Anlagekoſten der Fabriken erhöhten ſich durch die unerläßlichen Einrichtungen für die Neben- und Zwiſchenproducte ganz bedeutend. Zu überſehen iſt auch nicht, daß die Fabrikationsverluſte bei dieſem Verfahren ſehr große ſind, was mit dem Weſen der Operationen zuſammenhängt und auch bei größter Sorgfalt nicht zu vermeiden iſt.

Es iſt alſo nur zu leicht erklärlich, daß man ſich nicht bei dem Leblanc-Verfahren beruhigen wollte, und daß unzählige Erfinder ſich daran machten, die Aufgabe der Sodafabrikation auf anderen Wegen zu löſen. Aber während drei Vierteln eines Jahrhunderts blieb das Leblanc-Verfahren mit Leichtigkeit Sieger über alle ſeine Nebenbuhler. Erſt in dem Ammoniak-Verfahren erwachte ihm ein gefährlicher Mitbewerber, das ſich allerdings als eigentliches Soda-Fabrikationsverfahren dem Leblanc-Verfahren weit überlegen gezeigt hat. Aber es konnte das letztere doch keineswegs verdrängen, da ein bei dieſem anfangs geradezu läſtiges Nebenproduct, die Salzſäure, inzwiſchen zu dem gewinnbringendſten Theile dieſer Induſtrie geworden war und die Erzeugung von Salzſäure oder Chlor bei dem Ammoniak-Verfahren trotz aller darauf verwendeten Anſtrengungen nicht zu ökonomiſchen Erfolgen führte.

So beſtehen alſo heutigen Tages beide Verfahren in etwa gleichem Umfange (im Ganzen genommen, aber ſehr ungleich in verſchiedenen Ländern) neben einander fort; kein anderes der in ununterbrochener Reihenfolge auftauchenden anderweitigen Sodaverfahren hat ihnen Eintrag zu thun vermocht. In neueſter Zeit hat die große Vervollkommnung der Schwefelregeneration durch Claus und Chance das Leblanc-Verfahren wieder auf eine höhere Stufe gehoben, die ihm die Concurrenz mit ſeinen Mitbewerbern erleichtert, ſo lange, wie das bisher der Fall war, die Salzſäure und das Chlor das factiſche Monopol des Leblanc-Verfahrens bleiben. Das muß ſich freilich ändern, ſobald andere, in dieſer Beziehung günſtiger arbeitende Verfahren ihre Lebensfähigkeit erwieſen haben werden, wie es ſchon jetzt von der Elektrolyſe mit Macht erſtrebt wird. Selbſt dann noch iſt es nicht wahrſcheinlich, daß das Leblanc-Verfahren eines plötzlichen Todes ſterben werde, Angeſichts der enormen Capitalien, die darin angelegt ſind und die dann faſt ganz verloren gehen würden. Schon darum iſt eine ausführliche Darſtellung dieſes Verfahrens noch immer am Platze, namentlich aber auch darum, weil alle anderen Fabrikationsmethoden jenem ſo lange ausgebildeten Verfahren ſehr weſentliche Theile ihrer Operationen entlehnen müſſen, die zur Zeit noch am beſten bei dem Leblanc-Verfahren beſchrieben werden. In England beſtanden im Jahre 1893 noch 58 Leblanc-Sodafabriken, von denen allein fünf in dieſem Jahre noch neu errichtet worden waren.

Theorie des Soda-Verfahrens von Leblanc.

Das Leblanc-Verfahren beſteht darin, daß man Natriumſulfat mit einer genügenden Menge von Calciumcarbonat und Kohle erhitzt, bis die Maſſe zum dickflüſſigen Schmelzen gekommen iſt; erſt dann tritt die eigentliche Reaction ein und iſt in kurzer Zeit beendigt. Das Reſultat iſt eine bald nach dem Ausziehen aus dem Ofen erſtarrende, poröſe Maſſe, die Rohſoda, die man mit Waſſer auslaugt. In Löſung findet man dann ganz vorwiegend Natriumcarbonat, mit mehr oder weniger Natriumhydrat und kleineren Mengen von vielen anderen Natronſalzen; im Rückſtande bleibt ſämmtlicher Kalk, verbunden mit dem größten Theile des in Form von Natriumſulfat in den Proceß eingegangenen Schwefels, und zwar augenſcheinlich weſentlich in Form eines Sulfids; daß das etwa ſich vorfindende Calciumſulfat erſt nachträglich entſtanden iſt, kann nicht bezweifelt werden.

Die Zuſammenſetzung der im Sodaofen erhaltenen Schmelze iſt keineswegs ſicher feſtgeſtellt, einmal, weil die Analyſen ziemlich ſtark von einander abweichen, und noch mehr, weil jedenfalls bei der unvermeidlichen Berührung mit Waſſer Zerſetzungen oder Umlagerungen der Atomgruppen ſtattfinden; daher iſt es nicht zu verwundern, daß auch die Anſichten über den Vorgang im Schmelzofen ſelbſt früher weit aus einander gingen Am meiſten Schwierigkeit verurſachte die Frage, in welcher Art eine unlösliche Verbindung zwiſchen Schwefel und Calcium zu Stande komme, von welcher man die löslichen Beſtandtheile ſpäter durch Auslaugen trennen kann. Man muß bedenken, daß dieſe und andere Fragen ſchon darum ſchwer zu beantworten ſind, weil die Vorgänge in dem weißglühenden Ofen ſelbſt uns nur durch ſecundäre Anzeichen, wie Flammenfärbung, Schmelzungserſcheinungen, neuerdings auch durch Analyſe der Rauchgaſe einigen Anhalt zu ihrer Beurtheilung verſtatten, und daß wir weſentlich auf die Analyſe der erkalteten Schmelze angewieſen ſind, in der ſchon während des Erkaltens, namentlich aber bei der darauf folgenden Behandlung mit Waſſer, Veränderungen vor ſich gehen können und müſſen.

Neben der Analyſe des Schmelzproductes darf man freilich auch nicht die Miſchungsverhältniſſe vernachläſſigen, welche ſich für das Gelingen der Arbeit als die günſtigſten erwieſen haben, und über welche im nächſten Capitel berichtet werden wird. Man ſollte aus dieſen ebenfalls gültige Schlüſſe ziehen können, denn wenn man alle verſchiedenen Angaben, ſoweit ſie überhaupt zuverläſſig ſind, kritiſch beleuchtet, namentlich wenn man ſie auf die reinen, in den angewendeten Materialien enthaltenen Subſtanzen berechnet, ſo findet man doch trotz der großen Verſchiedenheit der Vorſchriften eine ſehr gute Uebereinſtimmung, ſoweit ſie ſich auf das ältere, früher allgemein übliche Verfahren beziehen. Wir können annehmen, daß bei Handöfen in der Regel auf 100 Thle. reines Natriumſulfat nicht erheblich mehr oder weniger als 100 Thle. reines Calciumcarbonat und 45 Thle. Kohlenſtoff kommen; wenn wir die Aequivalente dieſer Subſtanzen berückſichtigen, ſo würde ſich dieſes Verhältniß auf 1 Aeq. Natriumſulfat : 1,42 Calciumcarbonat : 5,32 Aeq. Kohlenſtoff ſtellen, und es würde danach ſcheinen, als ob zu der im Sodaofen vor ſich gehenden Reaction auf 2 Aeq. Na_2SO_4 3 Aeq. $CaCO_3$ und

höchſtens 10 Aeq. C verbraucht würden. In der That ſind auf dieſe Annahme die meiſten früheren Erklärungsverſuche des Vorganges gegründet worden; aber daß dieſer Schluß, für ſo berechtigt man ihn auch nach den damals bekannten Thatſachen halten durfte, dennoch ein unzuläſſiger iſt, hat, abgeſehen von früheren Verſuchen, namentlich denen von Goſſage und Kolb, die in dem Cylinderſodaofen durch Mactear eingeführte Arbeitsweiſe, wobei nur ein Aequivalent $CaCO_3$ auf 1 Aeq. Na_2SO_4 angewendet wird, mit Sicherheit erwieſen, da durchaus kein Anhaltspunkt dafür vorliegt, in dem Cylinderofen einen chemiſchen anderen Vorgang anzunehmen, als in den mit Handarbeit betriebenen Oefen.

Die erſte Erklärung des Vorganges bei der Sodabildung nach dem Leblanc'ſchen Verfahren wurde von Dumas 1830 gegeben (Traité de Chimie 2, 474) und iſt lange Zeit faſt ohne Widerſpruch angenommen worden, wenigſtens was ihre Hauptgrundlagen betrifft. Dumas ging von der Vorausſetzung aus, daß das Schwefelcalcium in Waſſer löslich ſei, da ja weder Schwefelwaſſerſtoff noch Schwefelammonium in einer Chlorcalciumlöſung einen Niederſchlag hervorrufen, und daß daher, wenn Schwefelcalcium in der Sodaſchmelze vorhanden ſei, dieſes beim Zuſammentreffen mit Waſſer ſich mit dem Natriumcarbonat in Schwefelnatrium und Calciumcarbonat umſetzen müſſe. Man dürfe alſo nicht die am einfachſten erſcheinenden Gleichungen annehmen[1]):

1. $Na_2SO_4 + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaSO_4$,
2. $CaSO_4 + C_4 = CaS + 4CO$;

denn dann müßte beim Auslaugen Folgendes eintreten:

3. $Na_2CO_3 + CaS = Na_2S + CaCO_3$.

Gerade aus dieſem Grunde, meint Dumas, müſſe man bei dem Leblanc'ſchen Verfahren nicht 1, ſondern $1^1/_2$ Aeq. $CaCO_3$ anwenden, damit nämlich nicht Schwefelcalcium, CaS, ſondern das (ſchon von Thénard angenommene) Calciumoxyſulfuret, 2 CaS, CaO, entſtehen könne, welches durch ſeine Unlöslichkeit in Waſſer den Schwefel zurückhalte und es verhindere, daß ſich in der Sodarohlauge unter normalen Umſtänden ſehr große Mengen von Schwefelnatrium zeigen. Der Proceß im Sodaofen werde daher factiſch durch folgende Gleichung dargeſtellt:

4. $2Na_2SO_4 + 3CaCO_3 + 9C = 2Na_2CO_3 + CaO, 2CaS + 10CO$.

Dieſer Gleichung entſprechen folgende Verhältnißzahlen:

Natriumſulfat	100
Calciumcarbonat.	105,6
Kohlenſtoff	38

welche in der That, wenn man die Verunreinigungen des Sulfats, der Kreide und der Kohle, ſowie den unvermeidlichen Verluſt an letzterer durch Verbrennen

[1]) Um Verwirrungen vorzubeugen, ſind, wie überall in dieſem Werke, die Gleichungen der älteren Chemiker ſämmtlich in die neueren Atomgewichte und Formeln überſetzt worden.

bedenkt, den damals und noch viel ſpäter überall gebrauchten Miſchungsverhältniſſen mit ungemein großer Annäherung entſpricht.

Derſelbe Gegenſtand wurde 1847 von Unger behandelt (Ann. Chem. Pharm. **61**, 129; **63**, 240; **67**, 28; Liebig's Jahresb. 1847/48, S. 1044; ſpäter noch **81**, 289). In ſeiner früheren Publication nimmt er faſt ganz denſelben Standpunkt wie Dumas ein; auch er ſchreibt den Umſtand, daß bei der Behandlung der Schmelze mit Waſſer das Schwefelnatrium nicht regenerirt wird, der Bildung eines Calciumoxyſulfurets zu, welchem er jedoch die von Dumas abweichende Formel CaO, $3\,CaS$ giebt, namentlich weil eine ganz analoge Bariumverbindung von H. Roſe dargeſtellt worden war; auch begnügt er ſich nicht mit einer ſo einfachen Gleichung wie Dumas, ſondern hält dafür, daß während der Schmelzung eine ganze Reihe von Reactionen hinter einander ſtattfinden. Zuerſt werde nämlich durch die Kohle das Natriumſulfat in Sulfid, das Calciumcarbonat in Aetzkalk verwandelt. Bei der Reduction des Sulfats zu Sulfid werde ſo gut wie ausſchließlich Kohlenſäure, nicht Kohlenoxyd, entwickelt (was ſich ſpäter beſtätigt hat). Das Schwefelnatrium gebe dann mit dem Aetzkalk Calciumoxyſulfuret und Natriumoxyd, und letzteres werde ſchließlich durch die noch vorhandene Kohle und den Luftſauerſtoff in Natriumcarbonat verwandelt. In ſeiner ſpäteren Veröffentlichung modificirte er aber dieſe Theorie erheblich, indem er dem Waſſerdampfe, herrührend von dem Waſſergehalt und Waſſerſtoffgehalt der Kohle und der atmoſphäriſchen Feuchtigkeit, eine weſentliche Rolle zuſchrieb. Der Waſſerdampf gebe in Berührung mit den glühenden Kohlen Waſſerſtoff, und dieſer reducire Calciumſulfat zu Schwefelcalcium, welches beim Glühen im Waſſerdampfe Schwefelwaſſerſtoff abgebe und ſich zum Theil in Calciumoxyſulfuret verwandle. Das Calciumſulfat entſtehe durch theilweiſe Umſetzung des Natriumſulfates mit Calciumcarbonat beim Glühen; der Reſt des Glauberſalzes reducire ſich zu Schwefelnatrium; dieſes giebt mit Calciumcarbonat Schwefelcalcium, dieſes wieder bei feuchter Flamme Calciumoxyſulfuret. Dabei entweiche etwas Schwefelwaſſerſtoff, welcher ſogleich von ätzendem oder kohlenſaurem Natrium gebunden werde; das neu erzeugte Schwefelnatrium werde aber durch das überſchüſſige kohlenſaure Calcium zerſetzt, unter Bildung von Calciumoxyſulfuret, und durch dieſes Spiel der Verwandtſchaften werde allmälig faſt alles Schwefelnatrium umgewandelt. — Dieſe ungemein complicirte Theorie wird ſchon dadurch widerlegt, daß man aus vollkommen trockenen Materialien im geſchloſſenen Tiegel, alſo bei Ausſchluß allen Waſſerdampfes, Soda ſchmelzen kann (Scheurer-Keſtner, Répert. chim. appl. 1862, p. 231; Wagner's Jahresb. 1863, S. 238).

Brown (Philoſ. Mag. **34**, 15; Liebig's Jahresb. 1847/48, S. 1044) läßt ſich weniger auf theoretiſche Speculationen ein; nach ihm wird einfach das Sulfat durch Kohle zu Schwefelnatrium reducirt, und dieſes ſetzt ſich mit dem Calciumcarbonat zu Natriumcarbonat und Schwefelcalcium um; das letztere nehme aber ſofort Kalk auf und bilde Calciumoxyſulfuret. Auch er giebt dieſem die Formel CaO, $3\,CaS$ und ſeine Formel nimmt darauf folgende Geſtalt an:

1. $Na_2SO_4 + 4\,C = Na_2S + 4\,CO$;
2. $3\,Na_2S + 4\,CaCO_3 = 3\,Na_2CO_3 + CaO, 3\,CaS + CO_2$.

Alle bisher besprochenen Theorien beruhen mithin wesentlich auf der Annahme eines Calciumoxysulfurets, welches von Dumas übrigens gar nicht dargestellt worden ist, und dessen Existenz er nur aus einer von ihm angegebenen Reaction schließt: daß nämlich aus einer Mischung von Schwefelcalcium und Natriumcarbonat in äquivalenten Verhältnissen durch Wasser Schwefelnatrium aufgelöst werde, während, wenn zu derselben Mischung ein Ueberschuß von Kalk zugesetzt wird, eine Lösung von Natriumcarbonat resultire.

Nun ist aber die Existenz dieser Reaction überhaupt bestritten, und damit der Calciumoxysulfid-Theorie ihre hauptsächlichste Unterstützung entzogen worden. Wie es scheint, ist diese Theorie zuerst von Kynaston auf Grund von Versuchen, welche er 1858 in E. S. Muspratt's Laboratorium angestellt hatte, bekämpft worden (siehe dessen Chemistry vol. II, p. 924 und Kynaston's eigene Publication in Chem. Soc. Quart. Journ. **11**, 155; in kurzem Auszuge in Liebig's Jahresb. 1858, S. 247 und Wagner's Jahresb. 1859, S. 153). Kynaston fand, daß, wenn Rohsoda mit Wasser längere Zeit in Berührung gelassen wurde, der in ihr vorhandene Aetzkalk, einschließlich des in der Form von CaO, 2 CaS oder CaO, 3 CaS präsumirten, sich unter Bildung von Aetznatron vollständig in Calciumcarbonat verwandelte. Wenn dies auch nicht absolut die Nichtexistenz eines Oxysulfids beweist, so zeigt es doch, daß man einem solchen Körper gerade nicht diejenige Stabilität in Gegenwart von Wasser zuschreiben dürfte, welche das Fundament der Dumas'schen Theorie bildet. Kynaston war geneigt, die Nichtzersetzung des Natriumcarbonats in der Schmelze einer Verbindung von Schwefelcalcium mit Calciumcarbonat zuzuschreiben, deren Existenz er freilich ebenfalls nicht erwiesen hat, und welche keinerlei Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Sehr gewichtige Gründe gegen die Calciumoxysulfid-Theorie wurden von Gossage ins Feld geführt. Wie er in seinem im September 1861 gehaltenen, 1863 gedruckten Vortrage: A history of the soda manufacture, p. 15 erwähnt, hatte er schon in der Beschreibung eines 1838 genommenen Patentes nachgewiesen, daß der Rückstand von der Auslaugung der Rohsoda, namentlich bei Anwendung von viel Wasser, aus einem Gemenge von Einfach-Schwefelcalcium und Calciumcarbonat bestehe, ohne daß darum Schwefelnatrium in die Lauge gekommen sei; in der That sei das Calciummonosulfuret völlig unlöslich in Wasser, wie man durch Herstellung desselben beim Glühen von Gyps mit Kohle unter Luftabschluß beweisen kann; auch von Natriumcarbonat wird dieses sehr wenig angegriffen, und nur in so weit, als sich Calciumpolysulfurete bilden, findet eine Lösung dieser und darauf folgende Bildung von Schwefelnatrium statt. Der Vortheil des Zusatzes von überschüssigem Kalk beruhe nur darauf, daß dadurch eine größere Oberfläche für die Reaction dargeboten und die Schmelzoperation erleichtert werde, wodurch zugleich die Bildung von Calciumpolysulfureten verhindert werde. — Man muß zugeben, daß diese einfachen theoretischen Ausführungen des tüchtigen Praktikers später auf das Vollste bestätigt worden sind.

Sowohl Kynaston als Gossage wiesen nach, daß in der Rohsoda kein Aetznatron vorhanden sein kann, da erstens beim Schmelzen von Aetznatron mit Calciumcarbonat eine Umsetzung von Aetzkalk und Natriumcarbonat stattfindet und zweitens gute Rohsoda an Alkohol kein Aetznatron abgiebt. Dagegen giebt

dieſelbe Rohſoda beim Auslaugen mit Waſſer reichliche Mengen von Aetznatron, welches mithin nicht in ihr fertig gebildet, ſondern erſt bei der Berührung mit Waſſer durch die Wirkung von Aetzkalk auf Natriumcarbonat entſtanden ſein kann, und dies könnte nicht ohne Zerfallen des hypothetiſchen unlöslichen Oxyſulfids geſchehen. Goſſage drückt daher den Vorgang im Sodaofen in folgender Weiſe aus:

$$2\,Na_2SO_4 + 3\,CaCO_3 + 9\,C = 2\,Na_2CO_3 + 2\,CaS + CaO + 10\,CO,$$

verwahrt ſich aber dagegen, daß wirklich aller Kohlenſtoff als CO fortgehe, was nur der Einfachheit wegen angenommen iſt. Obige Formel entſpricht ganz genau dem von Dumas angegebenen Verhältniß; aber man ſieht, daß hier die Gegenwart des dritten Aequivalentes von $CaCO_3$ nicht mehr einen nothwendigen Theil der Umſetzungsgleichung bildet und nur aus Rückſichten der praktiſchen Schmelzarbeit gefordert wird.

Nach Hofmann's Report by the Juries, p. 26, behauptet Goſſage (in meiner Ausgabe von deſſen „History" kann ich den Paſſus nicht finden), daß er in der That auch bei Anwendung von gleichen Aequivalenten Sulfat und Kalkſtein, ſowohl im Kleinen als im Großen, Rohſoda erzielt habe, welche bei der Auslaugung Natriumcarbonat ergab, und daß zwei Fabrikanten dieſes Experiment in der Großpraxis mit Erfolg wiederholt hätten. Ganz daſſelbe Reſultat erhielt Kolb (ſ. u.). Jedenfalls iſt durch Mactear's Verfahren mit dem Cylinderofen (Cap. 11) die Richtigkeit der Behauptung von Goſſage im größten Maßſtabe ſicher erwieſen worden.

Auch Scheurer-Keſtner (Répert. chim. appl. 1862, p. 231; Wagner's Jahresb. 1863, S. 234) ſprach ſich gegen die Oxyſulfid-Theorie aus. Er ſchloß ſich den Gründen von Kynaſton gegen die Annahme von Aetznatron in der Rohſoda an und fügt noch den Grund dazu, daß man ſonſt in der Rohſoda waſſerfreies Natriumoxyd annehmen müßte, was ſehr unwahrſcheinlich ſei. Ebenſo ſchloß er ſich der Argumentation an, daß das Nichtvorhandenſein von Aetznatron in der Rohſoda, neben dem ſtets beobachteten Auftreten deſſelben Körpers in der Rohſoda-Lauge, mit Sicherheit die Gegenwart von Aetzkalk und die Abweſenheit von Calciumoxyſulfid beweiſe. Scheurer-Keſtner bewies aber die Nichtexiſtenz des Oxyſulfids auf exacterem Wege, indem er Löſungen von reinem Natriumcarbonat von verſchiedenen Concentrationen mit ganz friſchen Sodarückſtänden mengte und jeden Tag ſowohl das Aetznatron als das Schwefelnatrium beſtimmte, um den Proceß der Zerſetzung verfolgen zu können.

Wenn ein Calciumoxyſulfuret vorhanden, alſo der Kalk mit dem Schwefelcalcium chemiſch verbunden war, ſo mußte in Folge der langſamen Zerſetzung dieſes Oxyſulfurets das Schwefelnatrium proportional mit dem Aetznatron zunehmen. Die Verſuche bewieſen aber auf das Beſtimmteſte das Gegentheil; die Kauſticität tritt ſofort ein und vermehrt ſich nur noch ſehr wenig, nimmt ſpäter ſogar wieder ab, indem das Aetznatron ſelbſt auf das Schwefelcalcium einwirkt, und kommt ſchließlich auf Null an; das Schwefelnatrium dagegen vermehrt ſich ganz ſtetig von Tag zu Tage und bleibt ſchließlich allein zurück.

Weitere Argumente, welche Scheurer-Keſtner ſpäter anführt (Compt. rend. **67**, 1013; **68**, 501; Wagner's Jahresb. 1864, S. 173) ſind folgende:

Er fand, ähnlich wie Gossage, daß das Schwefelcalcium an sich fast unlöslich ist (bei 12,6° 1 Thl. löslich in 12500 Thln. Wasser); bei Behandlung von reinem Schwefelcalcium mit einer Lösung von Natriumcarbonat entstehen zwar allmälig Schwefelnatrium und Calciumcarbonat, aber nicht in stärkerem Maße, als bei der Behandlung einer Rohsoda mit Wasser. Seine eigene Ansicht von dem Vorgange im Sodaofen ist folgende: Zuerst wird durch die Kohle das Sulfat zu Schwefelnatrium reducirt, und dieses setzt sich dann mit dem Calciumcarbonat zu Natriumcarbonat und Schwefelcalcium um. Diese letztere Reaction kann man auch unabhängig im Kleinen vornehmen und als wirklich vor sich gehend bestätigen. In der Praxis wendet man mehr als ein Aequivalent Calciumcarbonat an, weil ein Theil desselben kaustisch wird, ehe die Reduction des Sulfats zu Schwefelnatrium beendet ist, und dieses zu spät entstehende Schwefelnatrium, wenn es kein Calciumcarbonat zur Umsetzung vorfindet, also solches in die Sodalauge gehen müßte. (Diesen Punkt zog Scheurer-Kestner 1867 zurück und kam auf die schon von Gossage gegebene Erklärung zurück.) Während dieser Vorgänge wird nicht, wie die früheren Erklärer (außer Unger) annehmen, wesentlich Kohlenoxyd, sondern ausschließlich Kohlensäure gebildet, so daß die Gleichungen folgendermaßen aussehen:

1. $5\,Na_2SO_4 + 10\,C = 5\,Na_2S + 10\,CO_2$;
2. $5\,Na_2S + 7\,CaCO_3 = 5\,Na_2CO_3 + 5\,CaS + 2\,CaO + 2\,CO_2$.

Nun tritt allerdings gegen Ende der Schmelzoperation eine Entwickelung von Kohlenoxyd ein, wie die Flammen beweisen, welche aus der Masse hervorbrechen, und welche ein so werthvolles Anzeichen dafür abgeben, daß die Reaction vollendet ist; aber da sich bei der Reduction des Sulfats, nach seinen eigenen und Unger's Versuchen, so gut wie gar kein Kohlenoxyd, sondern nur Kohlensäure bildet, so müssen die Kohlenoxydflammen zu Ende der Operation, bei der dann viel höheren Temperatur, von der Einwirkung der Kohle auf den überschüssigen Kalkstein herrühren:

3. $CaCO_3 + C = CaO + 2\,CO$.

Bekanntlich muß man die Schmelze ausziehen, nachdem die Entwickelung von Kohlenoxyd (die kerzenförmigen Flammen) begonnen, und bevor sie aufgehört hat, und der Ueberschuß von Kalkstein ermöglicht es, sich dieses Kennzeichens zu bedienen. Den oben entwickelten Ansichten schließt sich Dubrunfaut an, und behauptet schon vor 13 bis 14 Jahren zu demselben — aber nicht veröffentlichten — Resultate gekommen zu sein. (Bull. Soc. Chim. 1864, I, p. 346: Wagner a. a. O. S. 177.) Seine Formel für den Vorgang im Sodaofen ist:

$$Na_2SO_4 + CaCO_3 + 4\,C = Na_2CO_3 + CaS + 4\,CO.$$

Hierbei ist freilich eben die Entwickelung von Kohlenoxyd angenommen, welche durch die Arbeiten Unger's und der Späteren als unrichtig, wenigstens für die Hauptreaction, nachgewiesen worden ist.

Das Calciumoxysulfid war aber trotz der erwähnten Arbeiten noch nicht ohne Vertheidiger. Auf Grund zahlreicher Analysen von Sodarückständen (aus einer und derselben Fabrik, zu Dieuze) kam E. Kopp (Compt. rend. **61**, 560;

Wagner's Jahresb. 1865, S. 244) zu dem Reſultate, daß darin Kalk und Schwefel in einem der Dumas'ſchen Formel $CaO, 2CaS$ am nächſten kommenden Verhältniſſe vorhanden ſeien. Darauf erwiderte Scheurer-Keſtner (Compt. rend. **61**, 640; Wagner's Jahresb. 1865, S. 247), daß dieſes Verhältniß in den Rückſtänden aus verſchiedenen Fabriken ein ſehr verſchiedenes ſei und ganz von dem urſprünglichen Miſchungsverhältniß von Sulfat und Kalkſtein abhänge. Hierauf brachte nun Kopp etwas ſpeciellere Belege für die Dumas'ſche Theorie bei (Compt. rend. **61**, 796; Wagner's Jahresb. 1865, S. 248). Bei Verſuchen mit der Einwirkung auf Sodalöſungen 1. von reinem Kalk, 2. von einer Menge Sodarückſtand, welche der Analyſe nach ganz dieſelbe Menge, nämlich 12 Proc. Kalkhydrat enthalten ſollte, wurde in dem erſten Falle bedeutend mehr Aetznatron als in dem letzten gefunden. [Dieſer, wie es ſcheint, nur einmal gemachte Verſuch iſt nicht ſehr beweiſend, wenn man die Schwierigkeit bedenkt, in einem ſo complicirten Gemenge wie Sodarückſtand genau zu ermitteln, wie viel des vorhandenen Calciums als Kalkhydrat anzunehmen ſei; Pelouze macht außerdem (Compt. rend. **72**, 315; Wagner's Jahresb. 1865, S. 169) mit Recht darauf aufmerkſam, daß die von Kopp gegebene Analyſe des gebrauchten Sodarückſtandes eine völlig abnorme ſei, und wohl ein Irrthum vorliegen müſſe.] Ferner fand Kopp, daß bei Behandlung gleicher Volumina von Sodalöſung, einmal mit reinem Schwefelcalcium, zweitens mit der entſprechenden Menge von Sodarückſtand, im erſten Fall mehr Schwefelnatrium als im letzten entſtand. (Obige Kritik iſt auch hier durchaus anwendbar.) Endlich überzeugte ſich Kopp (auch, wie es ſcheint, durch einen einzigen Verſuch), daß man aus einer faſt neutralen Manganchlorürlöſung durch (ſeinen, augenſcheinlich höchſt abnormen) Sodarückſtand kein Manganhydroxydul fällen könne, wie es doch bekanntlich freier Kalk thut; ein künſtlich hergeſtelltes Gemenge von $2CaS$ mit $1CaO$ thut dies ebenſo wenig, und es ſchiene danach, als ob man das Oxyſulfuret einfach aus ſeinen Beſtandtheilen unter Beihülfe von Waſſer zuſammenſetzen könne.

Nach Kopp hat nur noch P. W. Hofmann eine Lanze für das Calciumoxyſulfuret gebrochen (Compt. rend. **62**, 291; Wagner's Jahresb. 1865, S. 169), indem er ſolches durch Calciniren von 2 Aeq. Gyps mit 1 Aeq. freiem Kalk und Kohle darzuſtellen ſuchte; das Product habe Soda nicht kauſtiſch zu machen vermocht, und ſomit müſſe man mit Kopp eine eben ſolche Verbindung im Sodarückſtand annehmen. Dieſer Verſuch und der darauf gebaute Schluß wurden nun freilich von Pelouze (Compt. rend. **62**, 315; Wagner's Jahresb. 1865, S. 169) völlig widerlegt. Abgeſehen davon, daß ſelbſt die nachgewieſene Exiſtenz eines künſtlichen Calciumoxyſulfurets noch nicht deſſen Vorhandenſein in dem Sodarückſtande beweiſen konnte, zeigte Pelouze, daß, wenn man den Verſuch von P. W. Hofmann bei mäßiger Temperatur anſtellt, die bei der Reduction des Gypſes entſtehende Kohlenſäure an den Kalk geht und ein Gemenge von Schwefelcalcium und Calciumcarbonat zurückbleibt, welches natürlich keine Soda zu kauſticiren vermag. Steigert man aber die Temperatur, ſo daß ſich das Calciumcarbonat in Kalk und Kohlenſäure zerlegt, ſo kann man mit dem reſultirenden Gemenge von Schwefelcalcium und Aetzkalk ſehr leicht Soda kauſtiſch machen.

(Dieſer Verſuch widerlegt zugleich auch den oben angeführten Verſuch von Kopp mit einem Gemenge von 2 CaS und CaO, und muß beim Ausbleiben einer Antwort von Seiten Kopp's als definitiv entſcheidend angeſehen werden.) Im Uebrigen beſtätigt Pelouze in allen weſentlichen Stücken die Reſultate von Scheurer-Keſtner, betreffend die Abweſenheit von NaOH oder Na_2O in der Rohſoda, und betreffend des ungleichmäßigen Fortſchreitens der Bildung von Schwefelnatrium und Aetznatron, und kommt zu dem entſchiedenen Reſultate, daß die Annahme eines Calciumoxyſulfurets in der Rohſoda weder nöthig noch auch überhaupt ſtatthaft ſei. Neu war die ebenfalls dahin zielende Thatſache, daß man bei der Behandlung von gleichen Mengen Rohſoda einmal mit lauwarmem, zweitens mit kochendem Waſſer, in beiden Fällen gleiche Mengen Aetznatron, im letzteren Falle aber mehr Schwefelnatrium und dagegen weniger Natriumcarbonat findet (dies wird von der Praxis im Großen beſtätigt); ferner, daß die beim Verſetzen des ausgelaugten Sodarückſtandes mit einer Säure ausgetriebenen Mengen Schwefelwaſſerſtoff und Kohlenſäure hinreichen, um den Calciumgehalt vollſtändig zu binden, was nicht möglich wäre, wenn ein unangreifbares Calciumoxyſulfid exiſtirte und das Aetznatron nur auf Koſten einer gewiſſen, neben demſelben vorkommenden Menge von freiem Kalk ſich bilden könnte. Zu genau demſelben Reſultate kam Peterſen (Wagner's Jahresb. 1866, S. 164), welcher ebenfalls der Anſicht von Scheurer-Keſtner vollſtändig beitrat.

Von viel größerer Beweiskraft als ein oder das andere iſolirte Experiment mit einem beſtimmten Sodarückſtande ſind zur Entſcheidung dieſer Frage die umfaſſenden Unterſuchungen, welche Kolb angeſtellt hat (Ann. Chim. Phys. [4] 7, 118; Wagner's Jahresb. 1866, S. 136). Er operirte im Großen, mit einem gut eingerichteten Ofen, und ſchmolz darin zwei Gemiſche von Kreide, Glauberſalz und Kohle, das eine (A) entſprechend der Formel von Dumas, welche auf 2 Thle. Sulfat 3 Thle. Calciumcarbonat verlangt, das andere (B) entſprechend der von Dubrunfaut, welches gleiche Aequivalente von beiden verlangt. Wenn die Bildung eines Oxyſulfurets unerläßlich iſt, ſo mußte die Miſchung A eine von Schwefelnatrium freie, ganz mit Kohlenſäure geſättigte Soda, die Miſchung B dagegen nur Schwefelnatrium geben[1]). Wenn ſich dagegen kein Oxyſulfuret bildet, ſondern das Schwefelcalcium ſelbſt in den alkaliſchen Laugen unlöslich iſt, ſo werden ſich die Ergebniſſe beider Schmelzungen nur dadurch unterſcheiden, daß die Lauge A, wegen des Ueberſchuſſes von Kreide und Kohle, kauſtiſcher als die Lauge B ausfällt. Nun ergaben die Schmelzen, bei völlig gleicher Ausführung der Auslaugung, auf je 100 Thle. Sulfat:

---

[1]) Landolt macht in ſeinem ungemein klaren Referat (in Hofmann's Bericht 1875, 1, 421 und 468) darauf aufmerkſam, daß Kolb hier ſeine eigenen Verſuche falſch interpretirt hat. Es iſt nicht abzuſehen, warum ſich auch bei dem Miſchungsverhältniſſe B kein Calciumoxyſulfid bilden ſollte, wenn ſolches exiſtirte. Man kann aber ſagen, daß ſich dann nur $^2/_3$ des Natriumſulfats in Soda verwandeln könnten, $^1/_3$ als Schwefelnatrium bleiben muß, nach folgender Gleichung:

$$3\,Na_2SO_4 + 3\,CaCO_3 + 12\,C = 2\,Na_2CO_3 + Na_2S + CaO, 2\,CaS + 12\,CO + CO_2.$$

Mischung A:

167,5 Rohsoda mit 38,5° Decroiz.
70,7 Sodasalz „ 90° „

nämlich

52,60 Na_2CO_3 } = 66,9 Na_2CO_3
8,45 Na_2O }
0,15 Na_2S
0,93 Na_2SO_4.

Mischung B:

134 Rohsoda mit 47° Decroiz.
75,5 Sodasalz „ 81° „

nämlich

59,51 Na_2CO_3 } = 65,3 Na_2CO_3
3,39 Na_2O }
2,16 Na_2S
6,71 Na_2SO_4.

Es war also die Formel von Dubrunfaut (abgesehen von der Annahme der Bildung von CO) vollständig bestätigt worden; B konnte nur Natriumcarbonat und Schwefelcalcium enthalten, welche sich beim Auslaugen nicht gegenseitig zersetzten. Daß dies nicht der Fall ist, bewies Kolb auch durch directe Versuche. Starke Lösungen von Soda zeigten bei 48stündiger Berührung mit Schwefelcalcium in großem Ueberschuß in der Kälte nur eine Bildung von Schwefelcalcium im Betrage von 1,8 bis 2,4 Proc., bei vierstündigem Kochen 3,2 bis 4,2 Proc.; Aetznatronlaugen zeigten auf CaS nur spurenweise Einwirkung; reines Wasser löste in 48 Stunden in der Kälte 0,23 Proc., bei vierstündigem Kochen 0,27 Proc. CaS auf. Es steht somit fest, daß zur Sodaschmelze nur gleiche Aequivalente von Na_2SO_4 und $CaCO_3$, welche zur Bildung von CaS führen, nöthig sind. Was die nöthige Kohlenmenge betrifft, so schließt sich Kolb der Ansicht von Unger an, daß nur CO_2, also nicht, wie Dubrunfaut meint, CO entstände, und ändert daher dessen Formel folgendermaßen um:

$$Na_2SO_4 + CaCO_3 + 2C = Na_2CO_3 + CaS + 2CO_2,$$

entsprechend folgenden Gewichtsverhältnissen:

100 Na_2SO_4 }
70,4 $CaCO_3$ } entsprechend (theoretisch) 74,6 Na_2CO_3.
10 C }

Bei Ausführung einer genau nach diesen Verhältnissen gemischten Schmelze im Ofen erhielt Kolb jedoch nur 43,8 Na_2CO_3; die Hälfte des Sulfats war unzersetzt geblieben. Als nun die Menge der Kohle verdoppelt wurde, erhielt er eine praktisch genügende Zersetzung, nämlich 65,3 Na_2CO_3, daneben aber noch 2,16 NaS_2; als nun außerdem auch noch die Menge der Kreide vermehrt wurde (auf 101 $CaCO_3$), erhielt er 70,1 Na_2CO_3 und nur 1,2 Na_2S. Die günstige Wirkung eines Ueberschusses von Kreide erklärt er ganz in derselben Weise, wie

dies Gossage und Scheurer-Kestner gethan hatten; diejenige eines Ueberschusses von Kohle aber nicht daraus, daß etwa doch bei der Reduction des Sulfats Kohlenoxyd gebildet werde (denn man kann sich überzeugen, daß 100 Thle. Sulfat wirklich durch 17 Thle. Kohle vollständig in Schwefelnatrium unter Entwickelung von Kohlensäure übergeführt werden), sondern dadurch, daß Kohle in anderer Weise verbraucht wird, namentlich zur Bildung von Kohlenoxyd aus dem Calciumcarbonat (was ja auch Scheurer-Kestner hervorgehoben hatte; übrigens kommt man neuerdings mit unter 30 Proc. Kohle aus). Nach besonderen Versuchen von Kolb wird Kreide durch Kohle schon bei mäßiger Rothgluth unter Entwickelung von CO zersetzt, und zwar bei derselben Temperatur, wo Sulfat mit Kohle CO_2 giebt, während Kreide, für sich erhitzt, erst bei viel höherer Temperatur in CaO und CO_2 zerfällt. Die Kohle wirkt demnach beim Schmelzen der Sodamischung gleichzeitig auf das Sulfat und die Kreide und entwickelt dabei ein Gemisch von CO und CO_2; da nun also während der Reduction des Sulfats zu Schwefelnatrium zugleich die Kreide zu Aetzkalk wird, und ersteres kein Calciumcarbonat mehr antrifft, so kann die Wirkung auch nicht in der gewöhnlich angegebenen Reaction bestehen:

$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS.$$

Wäre diese richtig, so müßte eine nicht lange genug geschmolzene Soda noch viel unverändertes Schwefelnatrium enthalten, was aber durchaus nicht der Fall ist. Bei zwei vergleichenden Versuchen zeigte:

Fertig geschmolzene Soda:

162 Rohsoda mit 42° Decroiz.
73,8 Sodasalz „ 88° „

nämlich

64,20 Na_2CO_3 } = 72,2 Na_2CO_3
4,72 Na_2O }
1,12 Na_2S
2,06 Na_2SO_4.

Nicht lange genug geschmolzene Soda:

170 Rohsoda von 32°
82 Sodasalz „ 70°

nämlich

48,60 Na_2CO_3 } = 54,2 Na_2CO_3
3,26 Na_2O }
0,85 Na_2S
25,41 Na_2SO_4.

Seine Ansicht, daß die Kohlensäure der Kreide nichts zur Bildung der Rohsoda beträgt, weil sie eben schon gleichzeitig mit der Reduction des Sulfats ausgetrieben wird, suchte Kolb auch noch dadurch weiter zu erhärten, daß er in der Mischung die Kreide durch gebrannten Kalk oder Aetzkalk ersetzte. Er erhielt dabei fast ganz genau dieselbe Beschaffenheit von Rohsoda, als wenn er Kreide

anwendete. Auch die bei der Reduction des Sulfats entwickelte Kohlenſäure iſt nicht ausreichend, um der Soda die ihrige zu liefern, denn bei Verſuchen mit gewöhnlicher Sodamiſchung im geſchloſſenen Tiegel erhielt er nur 12,45 Na_2CO_3 (incl. des NaOH) neben 35,30 Na_2S und 18,40 Na_2SO_4; es muß alſo die Kohlenſäure der Feuerluft das hauptſächlich Wirkſame ſein, wie denn auch mit derſelben Miſchung, welche im Tiegel ſo ſchlechte Reſultate gab, ausgezeichnete Reſultate erhalten wurden, als man ſie in einer Röhre von feuerfeſtem Thon glühte und während der Operation Kohlenſäure durchleitete.

Die an demſelben Orte beſchriebenen Verſuche von Kolb, betreffend das Umrühren der Maſſe, die Temperatur und die Art und den Ueberſchuß der kohlenſtoffliefernden Subſtanz, haben weniger Gewicht für die eigentliche Sodabildungs-Theorie und ſind deshalb an beſonderen Stellen angeführt. Als Endreſultat ſeiner Arbeit ſtellt Kolb folgende drei Gleichungen auf, welche ebenſo viele im Sodaofen gleichzeitig ſtattfindende Reactionen veranſchaulichen:

1. $Na_2SO_4 + 2C = 2CO_2 + Na_2S$;
2. $CaCO_3 + C = 2CO + CaO$;
3. $Na_2S + CaO + (CO_2$ im Ueberſchuß$) = Na_2CO_3 + CaS$.

Daß und warum dieſe Verhältniſſe in der Praxis nicht genau eingehalten werden dürfen, ſondern ein gewiſſer, aber doch nicht zu großer Ueberſchuß von Kreide und Kohle genommen werden muß, iſt im Vorhergehenden genügend erörtert worden.

Das Kohlenoxyd, welches in der zweiten Gleichung gebildet wird, verbrennt ſofort im Ofen zu Kohlenſäure; es ſei aber nicht dieſes, welches die bekannten Flammen zu Ende der Operation hervorruft, wie Scheurer-Keſtner es meint, ſondern dieſe entſtänden durch die Einwirkung von Kohle auf fertig gebildetes Natriumcarbonat, unter Bildung von Natriumoxyd ($Na_2CO_3 + C = Na_2O + 2CO$). [Dieſer letzte Theil von Kolb's Argumentation ſteht auf ungemein ſchwachen Füßen; denn 1. warum bemerkt man denn die Flammen nur zuletzt, wenn doch die Bildung von CO, und damit ſeine Verbrennung, ſchon von Anfang an ſtattfindet? 2. Das Vorhandenſein von Natriumoxyd in der Schmelze iſt nie erwieſen worden; im Gegentheil fand u. A. Pelouze (a. a. O.), daß auch die längere Zeit mit etwas Waſſer befeuchtete Schmelze, wo das Na_2O in NaHO hätte übergehen müſſen, an Alkohol kein ſolches abgab.]

Den letzten Ausführungen von Kopp wurde auch von Scheurer-Keſtner (Compt. rend. **64**, 615; Wagner's Jahresb. 1867, S. 178) widerſprochen. Er conſtatirt, daß über die Nichtexiſtenz des Calciumoxyſulfurets kein Zweifel mehr herrſchen könne, worin ja auch Kolb mit ihm übereinſtimmt. Dagegen ſeien die Behauptungen des Letzteren unrichtig, wonach das Calciumcarbonat ſeine Kohlenſäure in Folge der Einwirkung der Kohle verliere, und die Sodabildung nur durch die Kohlenſäure der Feuerluft ermöglicht ſei, weshalb man auch im Kleinen in Tiegeln keine Soda ſchmelzen könne. Scheurer-Keſtner dagegen konnte in Tiegeln, ſowohl thönernen als Platintiegeln, recht gute Soda erhalten; am beweiſendſten aber waren Verſuche mit Porcellantiegeln, die durch mit Kupferdrähten feſt gebundene Deckel geſchloſſen waren und in geſchmolzene Rohſoda in dem

Momente, wo ſie aus dem Ofen ausgezogen war, geſteckt wurden. Auf dieſe Weiſe erhielten ſie die richtige Temperatur und wurden vor Einwirkung von Feuergaſen geſchützt; nach dem vollſtändigen Erkalten der Rohſoda wurden ſie dann durch Zerbrechen des Kuchens freigemacht. Nach dieſem Verfahren erhielt man aus einer Miſchung von 100 Thln. Sulfat, 70 Calciumcarbonat und 17 Holzkohle poröſe Klumpen vom Ausſehen gewöhnlicher Rohſoda, welche beim Auslaugen ein Sodaſalz mit zuweilen 92 Proc. Na_2CO_3 ergaben. Es ſteht alſo feſt, daß Rohſoda in Tiegeln ohne Feuerluft erzeugt werden kann. Auch mit Ueberſchuß von Calciumcarbonat erhielt man daſſelbe Reſultat, und die Soda war frei von Aetznatron; es konnte alſo keine Zerſetzung des Calciumcarbonats eingetreten ſein. Im directen Widerſpruche mit Kolb's Angaben ſtehen folgende Verſuche: drei Tiegel wurden in dieſelbe Sodaſchmelze getaucht; der eine enthielt die gewöhnliche Sodamiſchung, der zweite reines Calciumcarbonat, der dritte eine Miſchung von 50 g Calciumcarbonat und 6 g Kohle. Nach der Operation enthielt der erſte Tiegel Rohſoda; der Inhalt der beiden anderen war unverändert; es muß alſo, im Gegenſatz zu Kolb's Behauptung, die Zerſetzung des Calciumcarbonats ſelbſt bei Gegenwart von Kohle eine höhere Temperatur, als die Reduction von Natriumſulfat, beanſpruchen. — Daß man auch mit Aetzkalk gute Rohſoda erhalten kann, iſt vollkommen richtig, nicht allein im Flammofen, wo ja der Aetzkalk genug Kohlenſäure vorfindet, um ſich in Carbonat zu verwandeln, ſondern ſelbſt in Tiegeln, wo die Reduction des Sulfats durch Kohle die Kohlenſäure liefert; dabei entſteht aber kein kauſtiſches Natron, und es liegt durchaus kein Grund vor, die Kohlenſäure der Feuerluft bei der gewöhnlichen Sodamiſchung ins Spiel zu ziehen. Entſchieden wird die Frage dadurch, daß man bei directer Anwendung von Schwefelnatrium und Calciumcarbonat ebenfalls Rohſoda enthält.

Nach Scheurer-Keſtner finden im Sodaofen folgende Vorgänge ſtatt. Die Miſchung nimmt auf der Sohle des Ofens eine Höhe von mehreren Centimetern ein. Der obere Theil wird zuerſt reducirt, und dieſe Reduction iſt ſchon ziemlich weit vorgeſchritten, wenn durch die Bearbeitung mit dem Rührhaken die Oberfläche erneuert wird. Der Aetzkalk, welcher ſich in der teigigen Schicht an der Oberfläche gebildet hatte, geht wieder in Calciumcarbonat über, indem er die Kohlenſäure aufnimmt, welche bei der Reduction des Sulfats in den unteren Schichten entſtanden iſt. In dem Augenblick, wo das Schwefelnatrium ſchmilzt, durchdringt es das Calciumcarbonat und zerſetzt ſich mit demſelben. Wenn alles Natriumſulfat zerſetzt iſt und die Kohlenſäureentwickelung ſich mäßigt, ſteigt die Temperatur der Schmelze, und das überſchüſſige Calciumcarbonat beginnt ſich zu zerſetzen, wobei Kohlenoxydgas entſteht. Die Entwickelung dieſes Gaſes iſt ein werthvolles Zeichen, nach welchem man ſich richtet, um das Ende der Operation zu erkennen. Da ſie erſt eintritt, wenn die Maſſe ſich ſchon verdickt, ſo ertheilt ſie derſelben die für das Auslaugen ſo günſtige poröſe Beſchaffenheit. Zieht man nun denjenigen Kohlenſtoff in Betracht, welcher zur Reduction des Natriumſulfats und zur Zerſetzung der Kreide erforderlich iſt, ſo kann die ſtattfindende Reaction durch folgende drei Gleichungen ausgedrückt werden:

Phase I. $5\,Na_2SO_4 + 10\,C = 5\,Na_2S + 10\,CO_2$,
„ II. $5\,Na_2S + 5\,CaCO_3 = 5\,Na_2CO_3 + 5\,CaS$,
„ III. $2\,CaCO_3 + 2\,C = 2\,CaO + 4\,CO$.

(Natürlich kann es in der dritten Phase nicht darauf ankommen, daß gerade zwei Aequivalente Calciumcarbonat ins Spiel treten; es geht auch mit weniger.)

Ich muß es aussprechen, daß ich nach Scheurer-Kestner's Arbeiten die Theorie des Sodaprocesses für festgestellt halte und ihm in allen Stücken beistimme. Die eben erwähnte dritte Phase tritt bei dem Mactear'schen Verfahren der Schmelzung im Cylinderofen nicht ein, sondern wird durch directen Zusatz von Aetzkalk ersetzt.

Eine später publicirte Untersuchung von Mactear (Journ. Chem. Soc. 1878, **33**, 475) wollte allerdings nachweisen, daß bei der Zersetzung alkalischer Sulfate in starker Rothgluth nicht Kohlensäure, sondern nur Kohlenoxyd gebildet werde; selbst bei dunkler Rothgluth werde 1 Mol. CO auf 4 Mol. CO_2 abgegeben. Dieses widerspricht durchaus allen genaueren Untersuchungen Früherer (Unger, Gossage, Scheurer-Kestner, Kolb) über diesen Gegenstand und würde mithin durch sehr starke Beweise erhärtet werden müssen. Statt dieser giebt Mactear aber nur Analysen des Glührückstandes, aus welchen er auf indirectem Wege die obige Folgerung zieht; das Nächstliegende, nämlich eine Analyse der Gase selbst, hat er in keinem einzigen Falle unternommen. Dieser Gegenstand ist seither auf meine Veranlassung von J. A. Fischer mit allen nöthigen Cautelen untersucht worden. Seine Arbeit hat Mactear's Behauptungen durchaus widerlegt und die Angaben der früheren Beobachter bestätigt. Bei der höchsten Temperatur, welche man in Porcellanröhren erzielen konnte, wobei die Glasur schon erweichte und die Hitze eines Sodaofens jedenfalls weit überschritten war, wurden nur kleine Mengen von Kohlenoxyd gebildet, während Kohlensäure in großen Mengen entstand und durch Analyse der Gase nachgewiesen wurde. Eine Discussion der, auf seine irrigen Resultate gegründeten, weiteren Ansichten Mactear's über den Sodaproceß ist mithin unnöthig.

Aus der oben erwähnten, in meinem Laboratorium angestellten Untersuchung, durch welche der einzige gegen Scheurer-Kestner's Ansichten erhobene Widerspruch endgiltig beseitigt worden ist, seien folgende nähere Angaben gemacht. Beim Erhitzen von chemisch reinem Natriumsulfat mit der theoretischen Menge von Kohle (als ausgeglühter Kienruß) in einem Strome von reinem Stickstoff, unter Auffangung der entwickelten Gase in passenden Absorptionsmitteln, ergab sich bei den niedrigsten Temperaturen eine sehr unvollständige Reduction mit Entwickelung von Kohlensäure und nur unbestimmbaren Spuren von Kohlenoxyd, nämlich bei schwacher Rothgluth (Antimon schmolz, Aluminium nicht):

C als CO-Gas	Spur	0	1,62	2,05
C „ CO_2 „	4,35	18,16	52,67	74,66
C „ Na_2CO_3 im Rückstand .	nicht best.	4,08	9,25	2,47
C unverändert „ „ . „		79,31	34,03	17,83

Zwischen dem Schmelzpunkte des Aluminiums und dem des Silbers war die Reduction größtentheils beendigt, aber nur höchst geringe Mengen von Kohlenoxyd traten auf, nämlich:

C als CO	0,79	0,14	01,29
C „ CO_2	85,70	82,98	86,52
C „ Na_2CO_3 . . .	2,91	1,96	nicht beſt.
C unverändert	10,67	13,56	„

Bei hellſter Rothgluth, über dem Schmelzpunkte des Silbers, unter dem des Kupfers, entſtand manchmal höchſt wenig, manchmal etwas mehr Kohlenoxyd, aber immer nur höchſtens ein Siebentel von der CO_2. Dieſe Temperatur entſpricht am meiſten der Hitze des Sodaofens.

C als CO	2,01	1,47	10,75	11,71	8,49
C „ CO_2	82,25	88,09	79,21	75,89	74,90
C „ Na_2CO_3 . . .	7,54	2,03	nicht beſt.	8,28	6,41
C unverändert . . .	7,70	7,80	„	4,01	6,14

Bei ſtarker Weißgluth, wo Kupfer leicht ſchmolz und ſelbſt die Glaſur der Porcellanröhre erweichte (die höchſte im Koksfeuer des Ofens zu erreichende Temperatur) war das Reſultat weſentlich daſſelbe:

C als CO	9,59	0,60	0,40
C „ CO_2	85,06	79,23	86,34

Die Behauptung Mactear's, wonach bei den letzten beiden Verſuchsreihen nur Kohlenoxyd hätte entſtehen dürfen, iſt um ſo mehr als widerlegt anzuſehen, als (im Gegenſatz zu den Behauptungen früherer Beobachter) reines Natriumſulfat bei hoher Temperatur ſchon durch einen Strom von Kohlenoxyd vollſtändig reducirt wurde. Neben dem Hauptproduct, dem Einfachſchwefelnatrium, entſtand ſtets auch Polyſulfid und Carbonat, beides erheblich mehr bei niedrigeren Temperaturen; ferner auch ſtets einige Procente von Natriumſulfid, worauf die Höhe der Temperatur ohne Einfluß zu ſein ſchien.

Bei directer Unterſuchung der Gaſe eines Sodaofens fand Ferd. Fiſcher (Ber. d. deutſch. chem. Geſ. **9**, 1559) gar kein Kohlenoxyd, ſondern nur Kohlenſäure (8,3 bis 18,1 Proc.), neben 3,3 bis 12,6 Proc. Sauerſtoff. Eine ſpätere Unterſuchung deſſelben Verfaſſers (Polyt. Journ. **234**, 306) hatte ganz daſſelbe Ergebniß. Dies ſteht in voller Uebereinſtimmung mit den von mir als richtig hingeſtellten Anſichten, würde aber allerdings für ſich allein kein poſitiver Beweis für die Richtigkeit derſelben ſein, da man immer annehmen könnte, daß das im Proceſſe ſelbſt entſtehende Kohlenoxyd unmittelbar darauf durch den Sauerſtoff der Feuerluft zu Kohlendioxyd verbrenne und daher bei der Analyſe der Feuergaſe nicht mehr aufgefunden werden könne.

Ergänzung des Leblanc-Verfahrens durch die Schwefelregeneration.

Leblanc ſelbſt hatte ſich damit zufrieden gegeben, aus dem Natriumſulfat Soda herzuſtellen; der, weſentlich aus Schwefelcalcium beſtehende, Rückſtand des Auslaugungsproceſſes ſcheint ihn gar nicht beſchäftigt zu haben. Es iſt freilich ſchon darauf hingewieſen worden (S. 390) und wird in einem ſpäteren Capitel ausführlich nachgewieſen werden, daß ſich hier eine ſehr ſchwache Stelle ſeines

Verfahrens befand. Die Regeneration des Schwefels aus dem Sodarückstande, zugleich mit derjenigen des Kalks, ist, wie wir später sehen werden, nun wirklich als feststehender Fabrikationszweig durchgeführt, und dadurch erst das Leblanc-Verfahren abgerundet und abgeschlossen worden (vergl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 187). Sie geschieht durch Behandlung des Schwefelcalciums mit Kohlensäure, wobei Schwefelwasserstoff und Calciumcarbonat entstehen. Der Schwefelwasserstoff wird dann entweder zu Schwefelsäure verbrannt oder, was viel vortheilhafter ist, in der Art behandelt, daß man daraus reinen Schwefel darstellt, der viel werthvoller als der ursprünglich angewendete Pyritschwefel ist. Wir können also nun die Vorgänge des ergänzten Leblanc-Processes durch folgende Gleichungen darstellen:

1. $H_2SO_4 + 2\,NaCl = 2\,HCl + Na_2SO_4$,
2. $Na_2SO_4 + 2\,C = 2\,CO_2 + Na_2S$,
3. $Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$,
4. $CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + H_2S$,
5. $H_2S + 4\,O = H_2SO_4$

oder aber:

5a. $H_2S + O = H_2O + S$.

Hierbei sehen wir bei der Umwandlung von Kochsalz in Natriumcarbonat alle Zwischenkörper wieder erscheinen, so daß außer dem Kochsalz selbst nur Wasser, Sauerstoff und Kohlenstoff aufgewendet wird, also der Anfangs- und Endzustand durch folgende Gleichung dargestellt wird:

$$2\,NaCl + C + O_2 + H_2O = 2\,HCl + Na_2CO_3.$$

Dies wäre somit ein theoretisch vollkommen abgerundeter Proceß, — einer der schönsten, der im Gebiete der technischen Chemie existirt. Man braucht dazu auf $2\,NaCl = 117$ Gew.-Thle. nur $2\,C = 24$ Gew.-Thle. aufzuwenden, d. h. als chemisches Reagens, aber abgesehen von dem zur Durchführung der Reaction nöthigen Wärmeaufwand. Leider ist dieser, wie wir sofort sehen werden, zwar der Theorie nach begrenzt, in der Praxis aber sehr groß, so daß statt der 24 Gew.-Thle., einschließlich der Reaction Nr. 5, mindestens 400 bis 500 Gew.-Thle. Kohlen gebraucht werden; außerdem entstehen natürlich auf allen Einzelstadien Verluste an Material, und verursacht der große Umweg überhaupt viele Kosten für Anlage, Arbeit, Reparaturen u. s. w.

Thermochemische Verhältnisse des Leblanc-Soda-Verfahrens.

Die hier folgenden Betrachtungen sind ein Auszug aus den von dem Verfasser in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 95 ff. gegebenen, ergänzt durch den gerade dadurch angeregten Aufsatz von Hurter im Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 719 ff.

Die Thermochemie spielt allerdings bei der Deutung der chemischen Reactionen lange nicht die entscheidende Rolle, die ihr manche haben zuschreiben wollen, und noch weniger kann davon die Rede sein, daß man vermittelst ihrer Angaben neue chemische Reactionen mit irgend welcher Sicherheit voraussagen könnte. Die

bei einer Reaction entwickelte oder absorbirte Wärmemenge ist eben durchaus nicht das Maß der chemischen Arbeit für sich, sondern das der oft recht complicirten Gesammt-Arbeit. Auch das „Princip der größten Arbeit" läßt oft genug im Stich. Man kann nur im Allgemeinen sagen, daß Wärme absorbirende Reactionen in der Regel nicht so leicht, wie Wärme entwickelnde eintreten, namentlich wenn die Absorption von Wärme bedeutend ist; vielmehr geht in der Regel ein System von größerer chemischer Energie nur in ein solches von geringerer chemischer Energie über, wobei der Unterschied der beiden Energien als Wärme frei wird. Soll das Umgekehrte eintreten, also Energie zugeführt werden, so muß diese „negative Wärmetönung" von Außen ersetzt werden, was aber häufig gar nicht durch Zufuhr von äußerer Wärme, sondern nur durch andere Formen von Energie, wie Elektricität oder Lichtstrahlen, möglich ist. Wenn es doch durch Wärme gelingt, so wird davon in der Praxis immer weit mehr als der Rechnung nach erforderlich gebraucht, was gerade den thermochemischen Betrachtungen häufig einen hohen Grad von Unsicherheit verleiht und deren Daten nur den Charakter von Minimal-Zahlen aufprägt. Doch können wir wirklich in vielen Fällen die vorhandenen Verhältnisse durch die Thermochemie deutlicher veranschaulichen.

Es ist der Zweck der Sodafabrikation, aus Kochsalz Natron und Salzsäure oder Chlor darzustellen. Am einfachsten ginge dies, anscheinend nach einer immer und immer wieder von neuem gemachten „Erfindung", durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf, für Chlor unter gleichzeitiger Mitwirkung von Sauerstoff:

1. $NaCl + H_2O = NaOH + HCl$,
2. $2\,NaCl + H_2O + O = 2\,NaOH + Cl_2$.

Aber die auf der linken Seite der Gleichungen stehenden Systeme repräsentiren weit mehr Bildungswärme und besitzen daher weit weniger chemische Energie, als die auf der rechten Seite stehenden, nämlich:

1. $(Na, Cl) + (H_2, O) = (Na, O, H) + (H, Cl)$
   $97{,}7 + 58{,}0 \qquad 102{,}3 + 22$
   $155{,}7 \qquad 124{,}3$
2. $2\,(Na, Cl) + (H_2, O) + O = 2\,(Na, O, H) + Cl_2$
   $195{,}4 + 58 \qquad 204{,}6$
   $253{,}4 \qquad 204{,}6$

Im Falle 1. müßten wir also pro Molekel NaCl 31,4 W.-E., im Falle 2. $^1/_2$ (48,8) = 24,4 W.-E. von außen zuführen, und dies geht praktisch nicht an, wenn wir mit den uns heute zu Gebote stehenden Wärmequellen operiren wollen, während die nöthige Energie in Form von Elektricität leicht zu beschaffen ist; ob freilich billig genug, ist eine andere, jetzt nicht zu erörternde Frage[1]).

In der That hat die Erfahrung gezeigt, daß man das Chlornatrium durch Wasserdampf, mit oder ohne Sauerstoff, nur in ganz unbedeutendem Grade zu zersetzen vermag, und daß dieser Weg nicht zu einer wirklichen Sodafabrikation

[1]) A. a. O. habe ich darauf hingewiesen, daß es nicht angeht, die scheinbar viel geringeren Beträge, die man bei Betrachtung der Neutralisationswärme herausrechnen kann, hier einzusetzen.

führen kann. Man muß alſo, wenn man hier mit chemiſchen Kräften operiren will, Umwege einſchlagen; man muß Zwiſchenkörper und dadurch Zwiſchen-Reactionen einführen, bei denen die Verhältniſſe günſtiger liegen. Einer dieſer Vermittler iſt das Ammoniak, und es ſei darüber ſchon jetzt ſoviel geſagt, daß die bei dem Ammoniak-Verfahren theoretiſch erforderliche Wärmezufuhr allerdings weitaus geringer als bei dem Leblanc-Verfahren iſt, woraus ſich an ſich der geringere Verbrauch an Brennmaterialien bei dem erſteren erklärt; aber dies kommt nur dadurch zu Stande, daß der eine der beiden Beſtandtheile des Kochſalzes, das Chlor, bei dem Ammoniak-Verfahren ſchließlich in einer ebenſo inactiven Form wie im Kochſalze ſelbſt, nämlich als Chlorcalcium, auftritt.

Ganz anders liegt die Sache bei dem Leblanc-Verfahren. Man verwandelt hier zunächſt das Kochſalz in Natriumſulfat, was mit verhältnißmäßig geringer Wärmezufuhr von Statten geht (vergl. S. 200). Dieſes Product ſollen wir nun weiter in Natriumcarbonat umwandeln. Da ſtoßen wir aber auf eine „endothermiſche“, d. h. Wärme abſorbirende Reaction. Das Syſtem (Na_2, S, O_4) entſpricht 328,6 W.-E., dagegen (Na_2, C, O_3) nur 271,1 W.-E. Die Neutraliſationswärmen (in verdünnter Löſung) ſind 31,38 gegen 20,18 W.-E. Die Wärmetönung iſt hier eine abnehmende, und man kann von vorn herein erwarten, daß der Uebergang von dem erſten zu dem zweiten Körper kein directer ſein wird. Man ſchlägt auch wirklich einen Umweg ein, der durch die beiden auf einander folgenden Stadien verdeutlicht wird:

1. $Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$,
2. $Na_2S + CaCO_2 = Na_2CO_3 + CaS$.

Das Stadium 2 kann in thermochemiſcher Beziehung außer Acht gelaſſen werden; es iſt zwar in der That bei den feſten Körpern exothermiſch, aber die Wärmetönungen ſind beinahe identiſch: 88,2 + 269,25 = 357,45 gegen 271,1 + 92 = 363,1. In Gegenwart von ſehr viel Waſſer geht der Unterſchied nach der anderen Seite: 373,23 gegen 369,43, was recht gut damit ſtimmt, daß beim Auslaugen um ſo mehr Na_2S rückgebildet wird, je verdünnter die Löſung iſt, und je länger die Berührung dauert. Das obige Stadium 1 iſt endothermiſch: (Na_2,S,O_4) = 328,6; (Na_2, S) + 2 (C,O_2) = 88,2 + 196 = 284,2, und iſt mithin auf thermochemiſchem Wege allein nicht erklärbar. Es geht freilich nur in der Glühhitze vor ſich, und es werden dafür wohl ähnliche Bedingungen gelten, wie bei den verſchiedenen Metalloxyden, deren Reduction durch Kohlenſtoff auch nur durch Mitwirkung äußerer Wärme zu erklären iſt. Wie dem auch ſei, wir ſind nun durch Benutzung der chemiſchen Energie der Schmelzkohle, ſowie der durch Verbrennung von anderer Kohle erzeugten Wärme zu zwei neuen Körpern gelangt, von denen das Natriumcarbonat eben das Endziel der Operation bildet, während das Schwefelcalcium zunächſt als Abfallproduct erſcheint, und in den meiſten continentalen Fabriken noch immer als ſolches behandelt wird, während es in England nach dem Verfahren von Claus-Chance wieder auf Kalk und Schwefel verwerthet wird.

Leider ſind die vielen Umwege, welche die Reactionen des Leblanc-Proceſſes einſchlagen müſſen, mit außerordentlich großen Wärmeverluſten verbunden, welche

sich aller Wahrscheinlichkeit nach kaum wesentlich mehr werden verringern lassen. Die bei den Schmelzungen, Abdampfungen, Lösungen u. s. w. angewendete oder erzeugte Wärme geht eben in heiße Rauchgase, Wasserdampf, ausstrahlende Ofenwände und dergleichen über, überhaupt in Formen, die sich gar nicht oder doch nur sehr unvollständig zu Nutze machen lassen, auch nicht für die späteren Stadien des Processes. Was sich thun läßt, z. B. Benutzung der Abhitze der Oefen, geschieht schon ohnehin, ist aber nicht entfernt erschöpfend.

Daher kommt es, daß die wirklich erforderliche Menge von Brennstoff das Vielfache von der theoretisch zu errechnenden ist. Der Unterschied zwischen der Bildungswärme von 1 g Mol. Na_2SO_4 und 1 g Mol. Na_2CO_3 ist, wie oben erwähnt

$328{,}6 - 271{,}1 = 57{,}5$ W.-E., also für 1 kg $Na_2CO_3 = \frac{1000 \times 57{,}5}{106}$

$= 542$ W.-E. Diese Wärme sollte man durch Verbrennung von $\frac{542 \times 1000}{7500}$ g

$= 72$ g gewöhnlicher, guter Steinkohle erzielen können, während man doch in der Praxis mindestens 3 kg, also mehr als das Vierzigfache verbraucht.

Hurter hat nun allerdings a. a. O. gezeigt, daß es schon theoretisch gar nicht statthaft ist, mit den aus den Wärmetönungen sich ergebenden Werthen bei Betrachtung von solchen Processen, die sich nur bei hoher Temperatur abspielen, zu rechnen. Man muß nämlich immer berücksichtigen, daß Wärme nur von einem heißeren an einen kälteren Körper übergehen kann, daß also die Feuergase eine z. B. bei 1000^0 vor sich gehende Reaction nur so lange bewirken können, als sie nicht unter 1000^0 abgekühlt sind, und daß die ganze ihnen noch innewohnende Wärme nichts mehr nützt[1]). Der allgemeine Ausdruck für die größtmögliche Menge von Wärmeeinheiten, die von einer Wärmemenge Q zwischen den Grenzen der Temperaturen t_2 und t_1 bei der Lufttemperatur t_0 abgegeben werden kann, ist:

$$N = Q\,\frac{t_2 - t_1}{t_2 - t_0}.$$

In den Fällen, wo noch chemische Arbeit zu leisten ist, wird der Nutzeffect noch viel kleiner, wofür Hurter a. a. O. eine besondere Formel giebt.

Hurter sucht zu zeigen, wie viel Nutzeffect im Sodaofen wirklich erreicht wird. Er nimmt an, daß für die Reaction: $Na_2SO_4 + 2\,C + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS + 2\,CO_2$ rund 34 000 W.-E. gebraucht werden, und daß zur Erhitzung der Materialien (in kg-Molecülen) auf die Reactions-Temperatur von 1000^0 nochmals 64 000, zusammen also 98 000 W.-E. erfordert werden. Nimmt man, wie gewöhnlich, den Nutzeffect von 1 kg Kohlenstoff = 8000 W.-E. an, so sollte man dafür $\frac{98\,000}{8000} = 12{,}25$ kg Kohlenstoff der Theorie nach verbrennen, Nimmt man dazu die dem Sulfat für die Schmelze nach der obigen Gleichung

[1]) Hierbei darf allerdings nicht übersehen werden, daß die heißen Gase dann noch zum Abdampfen, Trocknen und anderen bei niedriger Temperatur sich abspielenden Vorgängen ausgenutzt werden, und der Verlust an Wärme demnach doch sehr verringert werden sollte. G. L.

zugeſetzte Menge von Kohlen, nämlich 24 C, ſo kämen auf 142 Thle. Sulfat 36,25 Thle. Kohlenſtoff, oder auf 1 Tonne Sulfat rund 250 kg Kohlen[1]).

In der Praxis braucht man für die Sodaſchmelze 1000 bis 1100 kg Kohlen auf 1 Tonne Sulfat, würde alſo im Sodaofen bis zu 75 Proc. des theoretiſchen Nutzeffectes verlieren.

Nach Hurter muß man aber richtiger wie folgt rechnen, indem man nur den Unterſchied zwiſchen der Flammen- und der Reactionstemperatur als wirkſam in Betracht zieht.

Bei der Annahme[2]), daß die Flamme eines rotirenden Sodaofens eine Temperatur von 1800° beſitzt, und die Reactionstemperatur 1000° betrage, berechnet er pro Kilogramm der Kohle eine nutzbare Wärme von 5760 W.-E., alſo für 64 000 W.-E. : 11,1 kg Kohle; dazu kommt dann wieder 24 C als Reductionskohle, alſo zuſammen 35,1 Kohle (eigentlich Kohlenſtoff!). Für die Reactionsarbeit ſelbſt berechnet er nach verſchiedenen Annahmen entweder 9,24 oder ſogar 47 Thle. C, zuſammen mit obigen 35,1 alſo 47,3 oder 82,1 Thle. C auf 142 Sulfat, entſprechend einem Wirkungsgrade von 31 bis 57,5 Proc. Ausnutzung der für den Proceß „theoretiſch“ verwerthbaren Wärme; d. h. eine viel beſſere Ausnutzung, als ſie von den beſten caloriſchen Maſchinen erreicht wird, ſo daß man nicht behaupten kann, es werde möglich ſein, bei dieſem Proceſſe durch Vervollkommnung der Methoden noch ganz bedeutende Erſparniſſe zu bewirken. Damit contraſtirt Hurter dann die nach ſeinen Berechnungen äußerſt ungünſtige Ausnutzung der Energie des Brennſtoffes bei der Elektrolyſe, wonach ihm eine Anwendung derſelben für die Sodafabrikation als ganz chimäriſch erſcheint. Wir können jedoch auf eine Beſprechung und Kritik dieſer letzteren Betrachtungen erſt bei der Elektrolyſe ſelbſt, im nächſten Bande, eingehen[3]).

---

[1]) Hier ſetzt Hurter 1 Thl. Kohlenſtoff = 1 Thl. Steinkohlen, was caloriſch natürlich nicht ganz richtig iſt, aber doch keinen weſentlichen Unterſchied in ſeiner Beweisführung macht.

[2]) Es iſt nicht zu überſehen, daß dieſe, wie alle übrigen auf mathematiſch-phyſikaliſcher Grundlage ſehr ſcharfſinnig aufgebauten Berechnungen und Theorien Hurter's über techniſch-chemiſche Proceſſe ſtets auf mehr oder weniger unſicheren Erfahrungs-Factoren oder geradezu bloßen Annahmen (wie im vorliegenden Falle) über die fundamentalen Daten baſiren, und daß daher ihre, dem Nicht-Mathematiker vielleicht ſehr imponirende Präciſion eine nur ſcheinbare iſt. Das weiß natürlich Niemand beſſer als der gelehrte Urheber dieſer Theorien, dem es ſicher ſehr fern liegt, für dieſelben eine größere als die ihnen wirklich zukommende Genauigkeit zu beanſpruchen.

Aus demſelben Grunde habe ich auch im erſten Bande dieſes Werkes die Hurter'ſche Theorie der Schwefelſäurefabrikation nur kurz erwähnt, aber nicht ausführlich beſprochen, was ſehr viel Raum erfordert hätte und der großen Mehrzahl der Leſer wenig verſtändlich geweſen wäre. Irgend welchen Nutzen für die Praxis hat dieſe Theorie eben nicht gehabt und kann ihn der Natur der Sache nach kaum haben. Dies iſt meine Antwort auf eine Bemerkung in Chem. Ind. 1893, S. 204.

[3]) Ich habe die Rechnungen Hurter's nicht im Einzelnen wiedergegeben, erſtens, weil ſie eben doch nur, wie in der vorigen Anmerkung hervorgehoben, auf ziemlich willkürlichen Annahmen über die fundamentalen Daten baſiren und daher nur einen entſprechend geringen Grad von Sicherheit haben; zweitens, weil ſie auch im Original nicht ſo weit im Einzelnen durchgeführt ſind, daß man ſie leicht controliren könnte;

Alle Berechnungen des angenommenen (aber immer richtig zu interpretirenden!) „Nutzeffectes“ im Sodaofen vermögen an der Thatsache nichts zu ändern, daß der große Umweg, der in dem Leblanc-Processe liegt, schon theoretisch einen sehr großen Wärme-Aufwand gegenüber der directen Umsetzung des Kochsalzes in Soda und Chlor beansprucht, um so mehr, als bei solchen Umwegen die für ein bestimmtes Stadium der Reaction aufgewendete Wärmemenge factisch vollkommen verloren geht, auch wenn in einem späteren Stadium rechnungsmäßig diese Wärme wieder zum Vorschein kommen sollte. Davon kann man eben in der Praxis kaum je Nutzen ziehen. Selbst wenn also jedes einzelne Stadium des Leblanc-Verfahrens in rationellster Weise mit geringeren Verlusten als alle anderen Wärme-Processe durchgeführt werden könnte, so würde der ganze Complex noch immer mit großer Wärme-Verschwendung verbunden sein, und daher zu einer günstigeren Lösung der vorliegenden Aufgabe herausfordern.

Elftes Capitel.

Schmelzen der Rohsoda nach dem Leblanc-Verfahren.

Rohmaterialien.

Die Rohmaterialien des Leblanc'schen Sodaverfahrens sind calcinirtes Glaubersalz (kürzer Sulfat genannt), kohlensaurer Kalk und Kohle. Die Beschaffenheit aller drei Materialien ist von bedeutender Wichtigkeit für das quantitative und qualitative Resultat des Verfahrens.

1. Sulfat.

Das Sulfat wird direct so angewendet, wie es von den Calciniröfen kommt. Seine gewöhnliche Zusammensetzung und die Eigenschaften, die man an ihm zu sehen wünscht, sowie seine Prüfung sind schon in dem betreffenden Capitel abgehandelt worden (S. 79) und es soll hier nur noch auf Folgendes verwiesen

---

drittens, weil die wenigen meiner Leser, die dies zu thun geneigt sein möchten, ja auf die von mir citirte Originalarbeit Hurter's zurückgehen können. Ich möchte aber doch darauf hinweisen, daß in den letzten Rechnungen, bei denen Hurter auf einen so erstaunlich hohen Nutzeffect im Sodaofen kommt, er unter „theoretischem“ Effect nur denjenigen versteht, der zwischen der Flammen- und Reactionstemperatur liegt, wobei also die Feuergase noch mit einer Hitze von 1000° abziehen. Wenn man dem Leblanc'schen Verfahren gegenüber anderen einen großen Wärmeverlust vorwirft, so geschieht das ja eben mit deshalb, weil die Feuergase so heiß abziehen und dann nur ganz unvollkommen ausgenutzt werden können. Man darf sich also über die Bedeutung von „theoretischem Nutzeffect“ hier nicht täuschen; dieses Wort will hier etwas ganz anderes sagen, als bei meinen eigenen, aus den thermochemischen Daten abgeleiteten Betrachtungen.