

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige

Sulfat, Salzsäure, Leblancverfahren

Lunge, Georg

Braunschweig, 1894

Zwölftes Kapitel. Die Rohsoda und Rohlauge

stets viel Sulfat enthalten), oder Bodensatz aus den Alkalinatronschmelzkesseln mit abgelöschtem Alkalk in den Revolver; hierbei gehe aller Stickstoff als Ammoniak fort und sei mithin auch eine nachträgliche Bildung von Cyannatrium im Auszieh-Rarren unmöglich.

Nach einer Mittheilung von Benker sei saures schwefelsaures Natron dem gewöhnlichen Sulfat als Zusatz zu Ende der Schmelze vorzuziehen; dadurch werde das Cyan absolut zerstört.

Nach meinen Erkundigungen aus den letzten Jahren scheint kein einziges dieser Verfahren sich behauptet zu haben. In dem amtlichen französischen Ausstellungsberichte für 1889, Classe 45, S. 92, sagt Lequin (Director der Fabriken der Gesellschaft von St. Gobain), daß das Béchiney-Weldon-Verfahren das einzige sei, das vollständige Befriedigung gegeben habe. In England ist jedenfalls diese Befriedigung keine vollständige gewesen, da man den größeren Sulfatgehalt der Soda nicht in Kauf nehmen wollte. Factisch ist also wohl jetzt in den meisten Fabriken ungefähr ebenso viel Cyannatrium in der Kohlsoda wie früher, und hat man sich damit ebenso wie vor 1878 abgefunden. In Frankreich läßt man absichtlich etwas Sulfat in der Kohlsoda, um bessere Krystalle zu bekommen (s. u. Cap. 13), und mag deshalb mit dem Béchiney-Weldon-Verfahren mehr zufrieden sein.

Die Verfahren zur Entfernung der Cyanverbindungen aus fertiger Kohlsoda oder aus den Kohlsodalaugen werden im nächsten Capitel beschrieben werden.

Zwölftes Capitel.

Die Kohlsoda und Kohlauge.

Die Kohlsoda.

Man prüft die Schmelzarbeit zunächst schon durch genaue Musterung der einzelnen Brode mit dem Auge, zunächst von außen, dann nach Zerschlagen des Brodes. In vielen Fabriken muß auch jede Schmelze, noch ehe sie gestürzt wird, auf ihrem Wagen, dessen Tara bekannt ist, gewogen werden, um sich zu überzeugen, daß nicht erhebliche Theile der Schmelze in dem Ofen zurückgeblieben sind. Endlich aber folgt jederzeit auch noch eine chemische Prüfung im Laboratorium, freilich in verschiedenen Fabriken in sehr verschiedenem Umfange.

Die Kohlsoda, wie sie in Form von „Broden“ aus dem Ofen ausgezogen wird, soll dem Gewichte nach etwa ein und drei Fünftel mal so viel wiegen, als das angewendete Sulfat, also das Gewicht eines Brodes bei einer Beschickung von 150 kg Sulfat etwa 235 bis 245 kg, d. h. 157 bis 163 Proc. vom Gewichte des Sulfats betragen. Stohmann (Stohmann-Herl's Techn. Chem., 3. Aufl., 3, 350) erhielt bei Versuchen mit 16 gewöhnlichen Ofen und einem Cylinderofen

aus ersteren, bei einer Beschickung von 100 Sulfat, 97,5 trockener Kreide und 59,1 Kohle:

Gewichtsprocente vom Sulfat	154,8	156,1	156,4
Lösliches pro Mille	467,7	457,3	467
Unlösliches pro Mille	581,0	582,0	587
Zusammen	1048,7	1039,3	1054

Bei Cylinderöfen

(Beschickung 100 Sulfat, 97,5 Kreide 55 Kohle):

Gewichtsprocente vom Sulfat	157,6	163,6	164,3
Lösliches pro Mille	452	451	447,7
Unlösliches pro Mille	571	573	576,8
Zusammen	1023	1024	1024,5

Eine richtig geführte Schmelze giebt ein Brod, welches sich leicht von dem Wagen ablöst, und an den der Luft noch glühend ausgesetzten Stellen, also an der aus dem Wagen hervorragenden Oberfläche, eine leberbraune oder gelbbraune, an den übrigen Oberflächen eine schwarzbraune Farbe zeigt. Beim Zerbrechen zeigt eine gute Schmelze eine hell schiefergraue Farbe mit ganz poröser, fast bimssteinähnlicher Structur; sie soll so homogen als möglich sein und nur wenige Kohlentheilchen hier und dort zerstreut zeigen, aber keinesfalls schwarze Streifen (von Kohlen) oder weiße Streifen (von Kreide) aufweisen; diese zeugen von schlechtem Durchmischen der Schmelze. Viele zerstreute Kohlenstückchen zeigen einen Ueberschuß davon, Kalktheile ebenso ihrerseits. Es ist schon nicht mehr so gut, wenn die Farbe auch noch so schwach in Rosa oder Violett hinüberspielt. Das Innere eines Brodes soll überhaupt auch der Farbe nach gleichartig, und nur ganz dicht am Rande etwas dunkler sein. Die äußere Kruste soll sich beim Zerschlagen nicht leicht von dem Innentheil ablösen; das Brod soll vielmehr mitten durch brechen.

Schmelzen, welche schon äußerlich, vor dem Zerbrechen, statt des schiefergrauen oder schwarzbraunen, allenfalls schwärzlich grauen Ansehens, ein ganz schwarzes zeigen, sind fast immer von ganz schlechter Qualität; sie sind nicht lange genug im Feuer gewesen oder nicht ordentlich durchgearbeitet. Auch beim Zerschlagen gewahrt man darin stets eine Menge unverbrannter Kohlenstückchen. Freilich kann diese Erscheinung auch davon herrühren, daß die Sodamischung zu viel Kohle enthalten hat; aber dann müßte sie sich selbstverständlich bei sämmtlichen Schmelzen, nicht nur bei einzelnen, zeigen, und es würde auch schon in eminentem Maße bei der Arbeit selbst hervorgetreten sein, daß die Kohlen sich nicht ganz verzehren lassen, und der Brei nicht flüssig, „klar“, werden will. Gerade weil die Arbeiter bei mehr Kohle auch mehr Mühe mit dem Durcharbeiten der Schmelze haben, braucht man in der Regel nicht zu beforgen, daß sie hinterrücks zu viel Kohle in die Mischung nehmen werden, und man kann daher eine schwarze Nohsoda nur ihrer ungenügenden Arbeit zuschreiben, freilich nur dann, wenn der Ofen heiß genug war; denn bei ungenügender Ofenhitze wird eben die Schmelze nicht „klar“.

Schmelzen, welche schon auswendig ein sehr dichtes Ansehen mit blaß-röthlichen Flecken haben, sind sehr verdächtig. Sicherheit bekommt man aber erst durch Zerschlagen, und gewahrt dann im schlimmsten Falle eine durch und durch ziegelrothe Farbe; bei milderem Grade nur eine blaßröthliche bis violettrothe Farbe der ganzen Masse, oder einzelner Streifen oder Partien derselben. Dies rührt in allen Fällen davon her, daß die Schmelze überhitzt und zu lange im Ofen gelassen worden ist, und ist dem Arbeiter zur Last zu legen. Man nennt solche Schmelzen rothe (Fuchs) oder verbrannte. Diese Erscheinung tritt viel leichter ein, wenn man mit der geringst möglichen Menge von Kreide oder Kalkstein arbeitet, als wenn letztere im Ueberschuß sind. Es ist somit das Interesse des Arbeiters, möglichst viel Kalkstein zu seiner Mischung zu nehmen, weil ihm seine Schmelze nicht so leicht verbrennt; dagegen ist es das entschiedene Interesse des Fabrikanten, den Kalkstein auf die kleinste zulässige Menge zu beschränken, viel weniger wegen der directen Ersparniß, als weil um so mehr Soda in unlöslicher Form verloren geht, je mehr Kalk man in der Mischung gebraucht hat. Der Fabrikant wird also durch sorgfältige Versuche ausmitteln müssen, mit wie wenig seiner Kreide oder seines Kalksteines sich überhaupt noch gute Schmelzen machen lassen, und dieses Quantum zur Mischung bestimmen; der Schmelzer muß dann freilich viel sorgfältiger in seiner Arbeit sein, viel besser mischen, um kein Schwefelnatrium übrig zu behalten (von dem die rothe Farbe herrührt) und namentlich auf den richtigen Punkt des Ziehens die größte Sorgfalt verwenden müssen, also keine Minute zu früh ziehen, damit seine Schmelze nicht schwarz, und keine Minute zu spät, damit sie nicht roth wird. Wenn er mehr Kalkstein nehmen darf, so ist der Uebergang nicht so plötzlich, und seine Arbeit mithin leichter, aber auf Kosten des Ausbringens an Soda.

Da eine mit Kalkstein gemachte Sodamischung sich leichter und bei geringerer Hitze schmelzen läßt, als eine mit Kreide gemachte, so muß ein Arbeiter, welcher von einer Art des Materials zur anderen übergeht, sich erst wieder darauf einüben, um die richtige Qualität der Schmelze herauszubekommen.

Daß das Verbrennen von Soda viel weniger leicht eintritt, wenn man mit möglichst wenig Mischungskohle arbeitet, ist schon früher erwähnt worden. Die Erklärung davon wird aus den gleich zu erwähnenden Versuchen Kolb's folgen.

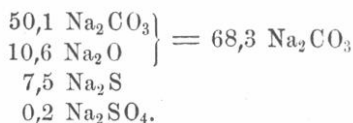
Eine verbrannte (rothe) Schmelze zeigt bei der Analyse stets eine Menge von Schwefelnatrium, und daneben noch Natriumsulfat. Letzteres mag zum Theil durch Verbrennung von Schwefelnatrium, zum Theil durch solche von Schwefelcalcium zu Gyps, und Umsetzung des letzteren mit Natriumcarbonat beim Auflösen, entstanden sein. Auch sind solche überhitzte Schmelzen zu dicht und lassen sich nicht vollständig auslaugen. Nach Hargreaves (Chem. News 15, 232) soll die rothe Farbe von einer allotropischen Modification des Schwefelnatriums herrühren, welche keine Wirkung auf den Kalkstein habe; diese werde durch Einleiten von Chlor in eine Lösung der „rothen“ Soda nicht in Sulfat verwandelt, sondern der Schwefel als solcher dabei niedergeschlagen.

Nach Scheurer-Kestner (Bull. Soc. Chim. 1862, I, 172) enthalten die rothen Flecken wesentlich Doppelschwefelnatrium, Na_2S_2 , und entstehen

durch die Reaction von Schwefelcalcium auf Natriumcarbonat bei hoher Temperatur:



Nach Versuchen von Kolb (Wagner's Jahressb. 1866, S. 144) enthielt „verbrannte“ Soda von ziegelrother Farbe eine abnorme Quantität von Schwefelnatrium und Natriatron, nämlich:



Nach ihm sind die Vorgänge bei zu langer Erhitzung der Sodaschmelze folgende: Wenn man, nachdem das Natriumcarbonat einmal gebildet ist, die Masse mit dem stets noch vorhandenen Ueberschuß von Kohle weiter erhitzt, so entsteht wasserfreies Natriumoxyd und es entwickelt sich Kohlenoxydgas, welches eben die bekannten Flammen bildet ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C} = \text{Na}_2\text{O} + 2 \text{CO}$); ja es kann sogar metallisches Natrium entstehen und verdampfen. Entzieht man nicht sofort die Masse dieser neuen Reaction, so zerlegt das Natriumoxyd das Schwefelcalcium, so daß Aeskalk, Schwefelnatrium und selbst Zweifach-Schwefelnatrium entstehen ($\text{Na}_2\text{O} + \text{CaS} = \text{Na}_2\text{S} + \text{CaO}$). Das Schwefelnatrium findet man nachher in der Lauge; der Kalk verwandelt beim Auslaugen eine entsprechende Menge Soda in Natriatron; daher sind solche Lauen auch immer viel kaustischer, als diejenigen von guter Sodaschmelze. (Das Auftreten von freiem Kalk, sowie von Kohlenoxyd, wird auch durch Scheurer-Nestner's Theorie erklärt). Kolb's Theorie erklärt es, warum bei dem Péchiney-Weldon'schen Verfahren die Soda nicht leicht verbrennt, da eben dabei im Endstadium gar keine überschüssige Kohle mehr vorhanden ist.

Folgende Tabelle zeigt das Fortschreiten dieser Reaction bei zunehmender Temperatur deutlich. Eine Mischung von 100 Na_2SO_4 , 100 CaCO_3 , 55 C, während einer Stunde einer allmähig von 900° auf circa 1170° steigenden Hitze ausgesetzt, gab folgende Resultate:

	1	2	3 (Silber schmolz)	4	5	6 (Kupfer wurde weich)
Na_2CO_3 . . .	10,0	14,2	25,8	14,0	7,0	0,2
Na_2O	0,5	0,7	1,9	7,0	7,0	8,3
Na_2S	0,3	0,6	0,9	6,9	11,8	15,8
Na_2S_2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. . .	0,0	0,0	0,4	0,6	0,9	1,6
Na_2SO_4 . . .	26,6	23,2	10,3	3,5	3,2	1,6

Ein Hitzegrad, welcher dem Schmelzpunkte des Silbers nahe liegt, wäre darnach der günstigste für das Gelingen der Operation; im Allgemeinen soll die

Masse zwischen dem Schmelzpunkte der Bronze und demjenigen des Silbers gehalten werden. (Vergl. oben S. 442 Fischer's directe pyrometrische Bestimmungen.)

Nach Hill (Chem. News 30, 45) ist die Temperatur im Cylinderofen bedeutend niedriger als in dem gewöhnlichen Sodaofen, und eben darum die in ihm gewonnene Kohlsoda so hart und dicht, so daß sie ohne Beimengung von Aetzkalk, welcher sich beim Zutritt von Wasser unter Volumvermehrung löst und die Brode zum Bersten bringt, gar nicht auszulangen ist. Vermuthlich wird in dem Cylinderofen die Temperatur, bei der sich aus Calciumcarbonat (mit Hülfe von Kohle) Aetzkalk bildet, eben kaum erreicht, während sie in dem gewöhnlichen Sodaofen überschritten wird. In keinem Falle wird nach Hill die Temperatur unter normalen Verhältnissen so hoch sein, daß das Natriumsulfat selbst zum Schmelzen kommt¹⁾, und eben deshalb zeigt sich hartes, bei der Arbeit im Sulfatofen geschmolzenes Sulfat im Sodaofen so schwer angreifbar. Auch erklärt dies, warum man bei der noch niedrigeren Temperatur im Cylinderofen das Sulfat im gemahlenden oder doch ziemlich fein gesiebten Zustande anwenden muß.

Wir haben früher gesehen (S. 470), daß eine höhere Temperatur günstiger für die Zerstörung der Cyanverbindungen ist.

Eine Art Schmelzen, welche in England selten, auf dem Continent aber öfter vorkommen, sind die weißen Schmelzen (Schimmel). Solche entstehen bei übermäßigem Kreidezusatz, in manchen Fällen auch durch unzureichende Hitze im Sodaofen, welche gerade den Arbeiter zu mehr Kreidezusatz veranlaßt hat, um seine Schmelze nicht roth werden zu lassen.

Ganz schlecht sind nun freilich auch die Schmelzen, welche, weil sie nicht auf den genügenden Grad erhitzt worden sind, noch nicht über das dünnflüssige Stadium hinaus in das dickflüssige gekommen waren, und welche in Folge dessen, statt eine gleichmäßig poröse, himsteinartige Masse vorzustellen, dicht geflossen erscheinen, meist von viel zu dunkler, oder auch violett-rother Farbe auf dem Bruche. Solche Schmelzen, welche man in England „weiche“ nennt, obwohl sie nach dem Erkalten viel härter als die guten sind, zeigen im Laboratorium namentlich viel Sulfat, auch Sulfid, haben aber vor allem den außerordentlich großen Nachtheil, daß sie wegen ihrer dichten Structur sich nur sehr schwer auflösen lassen; entweder verliert man dabei einen ganz bedeutenden Theil der Soda in den Rückständen, oder, wenn man zur Verringerung dieses Verlustes sehr lange und bei hoher Temperatur auslaugt, bekommt man eine Menge Schwefelnatrium in die Laugen.

„Weiche“ Schmelzen kommen manchmal ohne Verschulden des Arbeiters heraus, wenn sein Ofen nicht genügenden Zug hat und er in Folge davon nicht die richtige Hitze herausbringen kann.

Die Kohlsoda aus den rotirenden Oefen (Cylinderschmelze) hat stets ein sehr verschiedenes Aussehen von durch Handarbeit geschmolzener Kohlsoda. Sie ist beim Zerbrechen fast ganz dicht, wenig porös, und äußerlich viel heller als

¹⁾ Diese Behauptung muß ich doch für unrichtig halten, da das Natriumsulfat schon bei 899° schmilzt; vergl. oben S. 442 u. 444.

die letztere. Man muß sie auch beim Auslaugen in ganz verschiedener Weise behandeln, wie wir sehen werden.

Von jeder einzelnen Schmelze jedes Arbeiters wird von dem Aufseher ein oder mehrere, möglichst ihre Durchschnittsqualität repräsentirende, Stückchen abgenommen und zur chemischen Untersuchung nach dem Laboratorium gebracht. In größeren Fabriken kann man natürlich nicht jede einzelne Schmelze chemisch untersuchen, aber jedenfalls immer die Tagesarbeit jedes einzelnen Arbeiters. In vielen Fabriken wird nun jede einzelne Probe auf ihren alkalimetrischen Grad untersucht; für sich allein ist dies aber keinesfalls genügend, da dann die schlimmste Verunreinigung, das Schwefelnatrium, mit als verwerthbare Soda gerechnet wird. Jedenfalls also muß man das Schwefelnatrium außerdem bestimmen, und ferner auch das Natriumsulfat. Sehr genaue Analysen sind hier übrigens durchaus nicht am Platze, da der dadurch erzielte Gewinn ganz und gar nicht im Verhältnisse zu der aufgewendeten Zeit steht. Es ist von vornherein in der täglichen Praxis unmöglich, auch nur annähernd genaue Durchschnittsproben jeder Schmelze zu ziehen, und da man sich in dieser Beziehung mit einer ganz rohen Annäherung begnügen muß, so hat eine sehr genaue Analyse der Proben auch keinen Sinn. Es hat aber überhaupt die Analyse der rohen Soda, welche ja nicht für sich Handelsproduct ist, in der täglichen Praxis gar keinen anderen Sinn als den, die Arbeiter zu controliren. Im Uebrigen kann ein geübtes Auge schon durch äußerliche Musterung der Schmelzen vor und nach dem Zerbrechen ihre Dualität mit einem bedeutenden Grade von Sicherheit beurtheilen, und diese Prüfung durch den Augenschein, welche unbedingt mit allen Schmelzen vorgenommen werden muß ist in der That wichtiger, als die chemische Analyse, insofern man dabei die Schmelze im Ganzen mustert und sich nicht durch eine zufällige Verschiedenheit der für die chemische Analyse genommenen Muster täuschen lassen kann. Es sind also für die letztere jedenfalls einfache und schnell fördernde Methoden, mit denen man eine große Menge von Proben ausführen kann, viel nützlicher als genaue, aber langwierige. Von diesem Gesichtspunkte ist in folgenden Vorschriften ausgegangen worden.

Man digerirt 50 g eines gut gemahlenen Durchschnittsmusters mit 480 ccm destillirtem Wasser von 45°, welches vorher durch längeres Kochen von CO_2 und O befreit und in einer verkorkten Flasche erkaltet war. Hierdurch werden 500 ccm Flüssigkeit entstehen. Man schüttelt sofort gut durch und wiederholt dies öfters während zwei Stunden. Wenn viele Proben zu machen sind, wird am besten eine Schüttelmaschine angewendet. Die folgenden Bestimmungen werden theils mit dem aufgeschüttelten, trüben Gemisch, theils mit dem klaren Antheile desselben gemacht; doch müssen die ersteren unbedingt zuerst angestellt werden.

I. Bestimmungen mit dem trüben Gemisch. Jedesmal vor Entnahme einer neuen Probe schüttelt man das Gefäß gut um, entnimmt sofort die Probe mit einer Pipette, ehe sich der Rückstand absetzen kann, spült die Pipette außen ab, entleert ihren Inhalt in ein Becherglas und spült das innen Anhaftende in dasselbe Glas nach. Man braucht dazu eine 5 ccm Pipette mit kurzer und etwas weiter Spitze, um Verstopfung derselben zu vermeiden.

1. Freier Kalk (oder sein Aequivalent an NaOH). Man setzt zu 5 ccm des Gemisches einen Ueberschuß von Chlorbariumlösung, dann einen

Tropfen Phenolphthaleinlösung und titirt mit $\frac{1}{5}N$ -Oxalsäure bis zum Verschwinden der Rothfärbung. Jedes Cubikcentimeter der Säure = 0,0056 g CaO.

2. Gesamt-Kalk. Zu 5 ccm des Gemisches setzt man in einem Kolben einige Cubikcentimeter concentrirte Salzsäure und kocht bis zur Austreibung sämtlicher Gase. Nach einigem Abkühlen versetzt man mit Methylorange und neutralisirt genau mit Soda, also bis zum Verschwinden der Rothfärbung. Nun fügt man 30 ccm einer $\frac{1}{5}N$ -Natriumcarbonatlösung zu, schlägt durch Kochen allen Kalk als CaCO_3 nieder (gleichzeitig auch Eisenoxyd, Thonerde und Magnesia, welche man jedoch vernachlässigen kann), spült alles in einen 200 ccm-Kolben, füllt zur Marke auf, entnimmt 100 ccm der klaren Flüssigkeit und titirt mit $\frac{1}{5}N$ -Salzsäure zurück. Die verbrauchte Menge sei = n . Der Gesamtkalk ist dann = $(30 - 2n) 0,0056 \text{ CaO}$, oder als CaCO_3 berechnet = $(30 - 2n) 0,0100 \text{ CaCO}_3$.

(NB. Diese Proben geben freilich keine genauen Resultate und können nur zur Orientirung dienen, schon darum, weil man unmöglich ein wirkliches Durchschnittsmuster von Rohsoda erhalten kann. Dies gilt aber von allen mit Rohsoda gemachten Bestimmungen.)

II. Bestimmungen in der klaren Lösung. Nachdem sämtliche unter I. erwähnte Bestimmungen gemacht worden sind, läßt man das Gemisch in wohlverkorftem Gefäße absetzen und pipettirt die Proben für die folgenden Bestimmungen aus der obenstehenden, klaren Flüssigkeit heraus.

1. 10 ccm (= 1 g Rohsoda) werden mit Salzsäure und Methylorange kalt titirt, wie es S. 87 genau beschrieben ist. Hierdurch erfährt man den alkalimetrischen Gesamtgehalt an Na_2CO_3 , NaOH und Na_2S . Wenn man die in Nr. 2 und 5 gefundenen Mengen hiervon abzieht, bekommt man die Menge des kohlen sauren Natrons, nämlich 0,053 g für jeden Cubikcentimeter der Normalsäure. (Die durch kleine Mengen von Al_2O_3 und SiO_2 verursachte Ungenauigkeit kann vernachlässigt werden.)

2. Aetznatron wird bestimmt, indem man 20 ccm der Lauge in einem 100 ccm-Kolben mit überschüssigem Chlorbarium versetzt, wie S. 90 beschrieben (hierzu wird 10 ccm einer 10 procentigen Lösung von BaCl_2 , 2 aq stets mehr als genügen), kochendes Wasser bis zur Marke zusetzt, umschüttelt und verkorft. Nach einigen Minuten ist der Niederschlag klar abgesetzt; man pipettirt 50 ccm der oben stehenden klaren Flüssigkeit ohne Filtriren heraus (das Filtrirpapier absorbirt eine merkliche Menge von Barytsalz), läßt abkühlen und titirt mit Methylorange und Normalsalzsäure. Auch kann man gleich die Flüssigkeit mit Niederschlag filtriren, wenn man als Säure Oxalsäure und als Indicator Lackmus oder Phenolphthalein anwendet, wo dann der Umschlag eintritt, wenn alles Alkalifali gesättigt ist; doch ist das zuerst beschriebene Verfahren vorzuziehen. Jedes Cubikcentimeter der Säure zeigt 0,040 g NaOH in 1 g, d. i. die wirklich angewendete Menge Rohsoda. Hierbei wird auch das Schwefelnatrium mit als Aetznatron bestimmt.

3. Chlornatrium. Man neutralisirt 10 ccm der Lösung möglichst genau mit Salpetersäure, am bequemsten, indem man von einer Normalsalpetersäure (63 g NO_3H im Liter) gerade so viel Cubikcentimeter zusetzt, wie in Nr. 1

verbraucht worden waren, erhitzt zum Kochen, bis aller H_2S ausgetrieben ist, filtrirt von dem etwa ausgeschiedenen Schwefel ab, setzt etwas neutrales Kaliumchromat zu und titirt mit Silberlösung. Jedes Cubiccentimeter der Zehntelnormal-Silberlösung zeigt 0,00585 g NaCl ; oder von einer im Liter 2,906 g AgNO_3 enthaltenden Lösung zeigt 1 cem 0,001 g NaCl .

4. Schwefelsaures Natron. Man säuert 100 cem mit nicht zu viel überschüssiger Salzsäure an, bringt zum Kochen, versetzt mit Chlorbarium, filtrirt, wäscht und glüht den Niederschlag von BaSO_4 . Bei der geringen Menge desselben kann man ihn gleich auf dem Filter mit heißem Wasser auswaschen, dasselbe feucht in den Platintiegel bringen und glühen. Jeder Gewichtstheil BaSO_4 entspricht 0,6094 g Na_2SO_4 .

Manche Fabriken bedienen sich hierfür der Wildenstein'schen Methode (Titirung mit BaCl_2 -Lösung, bis eine filtrirte Probe keine Fällung mit einem Tropfen BaCl_2 mehr giebt).

Für die Fabrikationscontrole meist ausreichend ist folgende rohe, aber äußerst schnell auszuführende Schätzungsmethode für die Sulfate. Man bringt auf einem Reagensglase eine Marke für 10 und für 20 cem (noch besser, wenn es lang genug ist, für 20 und 30 cem) an. Bis zur ersten Marke füllt man mit der Lösung der rohen Soda, übersättigt sie mit reiner Salzsäure, setzt etwas Chlorbariumlösung zu und füllt mit Wasser bis zur zweiten Marke auf. Wenn die rohe Soda ganz gut war, so wird gar keine Trübung entstehen; doch hat auch eine ganz unbedeutende Trübung nichts zu sagen. Ist aber der Niederschlag erheblicher, so vergleicht man ihn mit dem in drei verschlossenen Proberöhren enthaltenen, welche z. B. 1, 2 und 4 mg schwefelsaures Natron mit Salzsäure und Chlorbarium versetzt in 20 (resp. 30) cem Flüssigkeit enthalten. Diese letzteren Proberöhren muß man natürlich vor jedem Gebrauche aufschütteln. Sollte die Trübung in der zu untersuchenden Flüssigkeit aber stärker als selbst in der Röhre mit 0,004 g sein, so verdünnt man sie, bis sie einer der drei Röhren entspricht, mißt das Volumen, bis zu welchem man sie hat verdünnen müssen, und erfährt so in roher, aber für die Praxis ausreichender Weise den Gehalt an Natriumsulfat in der rohen Soda.

5. Schwefelnatrium. Man verdünnt 10 cem der Lösung mit durch Auskochen von Sauerstoff befreitem Wasser auf circa 200 cem, säuert mit Essigsäure an und titirt schnell mit Jodlösung unter Benutzung von Stärke als Indicator. Wenn man Zehntelnormal-Jodlösung (12,7 g J im Liter) anwendet, entspricht jedes Cubiccentimeter derselben 0,0039 g Na_2S ; man kann aber auch eine Lösung von 3,256 g J im Liter anwenden, von der jedes Cubiccentimeter 0,001 g Na_2S anzeigt. Bei Anwendung der Zehntelnormal-Lösung kann man die verbrauchten Cubiccentimeter, durch zehn dividirt, sofort auf die in Nr. 1 verbrauchte Säuremenge beziehen. Andere niedere Schwefelungsstufen als Na_2S braucht man in frischer Kohlsoda nicht zu berücksichtigen.

Eine andere Bestimmung der löslichen Schwefelmetalle in der Kohlsoda geschieht durch Titirung der verdünnten und mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung mit Chamäleon, nach Scheurer-Resner (Répert. chim. appl. 1863, p. 19; Wagner's Jahressb. f. 1863, S. 245). Zwar werden hierdurch, ähnlich wie

durch Zodlösung, auch die niedrigeren Oxydationsstufen des Schwefels mit oxydirt, aber für die tägliche Praxis ist dies um so unwesentlicher, als diese ohnehin aller Wahrscheinlichkeit nach erst durch den Einfluß des Luftpauerstoffs auf das Schwefelnatrium, resp. Schwefelcalcium, gebildet werden.

Eine von Verstraet (Compt. rend. 60, 348; Wagner's Jahreshb. 1865, S. 224) vorgeschlagene Methode, welche auf der Anwendung vom salpetersaurem Kupferoxydammoniak basirt, scheint vor den oben beschriebenen Methoden keinen Vorzug zu haben.

Die bei der Eisen-Analyse viel gebräuchliche colorimetrische Methode von Wiborgh (Chem. Ind. 1886, S. 385; 1887, S. 155), beruhend auf den verschiedenen Färbungen, die ein mit Cadmium getränkter Leinwandfleck durch den mit stärkeren Säuren ausgetriebenen Schwefelwasserstoff annimmt, ist wohl für Nohsoda (Laugen u. s. w.) ebenfalls anwendbar, bietet aber hier keinerlei Vortheil vor der ebenfalls sehr einfachen und dabei doch weit zuverlässigeren Zodemethode dar.

Eine genauere Bestimmung der verschiedenen Schwefelungsstufen neben einander ist in der Retorte kaum erforderlich, um so weniger, als man in frisch geschmolzener Nohsoda Beimengung von Sulfid und Thiosulfat wohl kaum annehmen kann; in den Laugen davon können diese allerdings durch Einwirkung der Luft jedenfalls gebildet werden. Man kann eine solche Bestimmung in folgender Weise anstellen, die schon früher gebräuchlich war und von Großmann (Zeitschr. f. anal. Chem. 1889, S. 79) in bequeme Formeln gebracht worden ist. In einem Theile der Lösung bestimmt man nach dem Ansäuern das schon vorhandene Sulfat und zieht dessen Menge später ab. Man versetzt zu diesem Zwecke, um Oxydation während der Arbeit zu vermeiden, die Flüssigkeit in einem Kolben mit Bicarbonat, verdrängt die noch vorhandene Luft durch Kohlensäure, erhitzt, säuert mit Salzsäure an, dampft nach Erforderniß ein und füllt mit Chlorbarium. — Eine andere Probe der Lauge wird, wie oben beschrieben, mit Essigsäure angesäuert und mit Zodlösung und Stärke auf blau titrirt; die verbrauchte Menge Zod entspricht dem Na_2S , Na_2SO_3 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Eine dritte Probe wird zunächst mit Cadmiumcarbonat von Sulfid befreit und das Filtrat dann wieder mit Essigsäure angesäuert und mit Zod titrirt; der Unterschied beider Zodtitrirungen zeigt Na_2S an, die zuletzt gebrauchte Menge Zod, die wir (in Gramm ausgedrückt) mit A bezeichnen wollen, das Na_2SO_3 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Nun wird in einem weiteren Muster der Lauge das nach Oxydation mit Bromwasser oder Chlorkalklösung vorhandene Sulfat bestimmt, und hiervon das dem ursprünglich vorhandenen Sulfat und dem Sulfid entsprechende abgezogen; der Rest, ausgedrückt in Gramm Na_2SO_4 , entspricht wieder dem $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und heiße B. Es ist dann die ursprünglich vorhandene Menge von Gramm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,741784 B - 0,414698 A$, die Gramm $\text{Na}_2\text{SO}_3 = 0,661417 A - 0,295775 B$.

Ich selbst habe gezeigt (Chem. Ind. 1883, S. 301), wie man durch Combination der Bestimmung des Gesamtschwefels, und des Chamäleon- oder Zodtiters, oder auch ohne erstere durch Combination der Chamäleon- und Zodtitrirung Thiosulfat neben Sulfat bestimmen könne. Da Groß-

mann's Formel bequemer als die meinige ist, so gehe ich auf die letztere nicht weiter ein.

Die Trennung von Sulfit und Thiosulfat soll nach Kalmann und Spüller (Polyt. Journ. 264, 456) durch Chlorbarium bewirkt werden können, da in alkalischen Flüssigkeiten BaSO_3 so gut wie unlöslich, dagegen BaS_2O_3 bei größerer Verdünnung löslich ist. Sie verfahren daher wie folgt.

1. Eine Probe der Lauge wird mit Normalsäure und Methylorange titirt. Die Säure ergibt $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH} +$ der Hälfte des Na_2SO_3 .
2. Ein ebenso großes Volum Lauge wird mit Essigsäure angesäuert und mit Stärke und $\frac{1}{10}$ Normaljod titirt; dies ergibt $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
3. Das doppelte Volum Lauge wird mit alkalischer Zinklösung niedergeschlagen, die Hälfte abfiltrirt und wie in 2. mit Jod titirt, was $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ergibt.
4. Das drei- bis vierfache Volum Lauge wird mit Chlorbarium im Ueberschuß gefällt, mit heißem Wasser auf ein bestimmtes Volum gebracht und filtrirt. Endlich wird a) $\frac{1}{3}$ bezw. $\frac{1}{4}$ des Filtrates mit Normalsäure titirt, die NaOH und Na_2S anzeigt, und b) $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ mit Essigsäure angesäuert und mit Jod titirt. Alsdann ergibt sich das Natriumsulfit aus der Jodlösung von Nr. 2 bis 4b; das Schwefelnatrium aus Nr. 2 bis 3; das Thiosulfat aus Nr. 4b bis (2 bis 3); das Natriumcarbonat aus Nr. 4a bis $\frac{1}{10}$ (2 bis 3); das Natriumcarbonat aus Nr. 1 bis ($4a + \frac{1}{20}$ [2 bis 4a]).

Die Behauptung von Davis (Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 90), daß man beim Titriren einer gemischten Lösung von Sulfid und Sulfit nach dem Ansäuern mit Essigsäure stets bedeutend weniger (bis 26 Proc.!) Jod als beim Titriren der Einzelslösungen zusammen genommen brauche, und daß sich dabei kein freier Schwefel abscheide, ist vollkommen falsch, wie ich in Chem. Ind. 1893, S. 301 gezeigt habe.

Zur directen Bestimmung von Kohlensäure in Kohjsoda, Laugen u. neben Sulfid, Sulfit und Thiosulfat empfehlen Hönig und Zatzek (Fischer's Jahrb. 1883, S. 315) der Lösung Kaliumpermanganat zuzusetzen und das durch verdünnte Schwefelsäure u. dergl. ausgetriebene Gas durch ein System von Absorptionsröhren zu leiten, die enthalten: 1. Kaliumpermanganat, 2. Chlorcalcium, 3. Kalilauge, 4. Chlorcalcium, zuletzt natürlich mit Durchfangen von Luft. (Statt dieses, dem längst bekannten Fresenius'schen nachgebildeten Verfahrens, das sehr umständlich und in den Händen darauf nicht besonders Eingeweihter keineswegs zuverlässig ist, kann die gasvolumetrische Methode von Lunge-Marchlewski, oben S. 97, nach vorheriger Oxydation des Sulfids u. mit Chamäleon, empfohlen werden.)

Die Cyanverbindungen werden wohl stets nur in den Laugen bestimmt (s. u.).

Zuweilen wird ein Durchschnittsmuster der sämmtlichen Schmelzen durch Zusammengießen einer bestimmten Menge von der Lösung jeder Probe gebildet; dieses wird durch Einleiten von Kohlensäure carbonisirt, filtrirt, die klare Lösung abgedampft und im Trockenrückstande wieder Na_2CO_3 , Na_2SO_4 und NaCl bestimmt.

Analysen von Rohsoda.

Die Zusammensetzung der Rohsoda ist sehr häufig untersucht worden; die nun folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung von Analysen derselben. Es muß aber darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Mehrzahl der veröffentlichten Analysen keinen großen Werth besitzt. Erstens weiß man meistens nicht, ob die Rohsoda, wie man es thun sollte, in ganz frischem Zustande untersucht worden ist, oder ob sie nicht vielmehr vor der Analyse einige Zeit der Luft ausgesetzt gewesen ist, wobei sie ihre Zusammensetzung sehr schnell ändert. Dann muß man auch bedenken, daß schon beim Zusammenbringen mit Wasser eine bedeutende Einwirkung stattfindet, und die Bestandtheile der Rohsoda sich sehr verschieden gruppiren, je nach der Art der Einwirkung des Wassers, seiner Menge, seiner Temperatur und der Zeitdauer. Ganz besonders gilt dies z. B. von dem Natrium. Dann nehmen auch die meisten Analysen keine Notiz von der feststehenden Thatsache, daß eine ziemliche Menge von Natriumverbindungen stets in unlöslicher Form vorhanden sind, und eine Analyse, welche diese nicht aufweist, nicht genau sein kann.

In umstehender Tabelle ist das von einigen Analytikern angegebene hypothetische, jetzt nicht mehr als bestehend angenommene, Calciumoxyd, 2CaS , CaO , auf seine Bestandtheile, CaS und CaO , verrechnet worden. Die Kieselsäure ist von manchen Autoren auf die Basen vertheilt, von anderen besonders aufgeführt, aber natürlich nie als freie SiO_2 aufzufassen. (Sand ist besonders aufgeführt.) Ueberhaupt sind, mit Ausnahme des sogenannten Calciumoxydsulfids, die Stoffe in derselben Weise gruppiert aufgezählt worden, wie es die Autoren gewählt haben. Außer den in den obigen Analysen aufgeführten Elementen findet sich noch eine Anzahl von anderen, aber unwesentlichen Stoffen vor, zum Theil herrührend von den Materialien, zum Theil von dem Mauerwerk der Oefen. Von den Cyan- und Ammoniakverbindungen ist schon früher (S. 422 u. 469) die Rede gewesen; sie sind jedoch in der Rohsoda sehr selten bestimmt worden. Scheurer-Kestner erhielt aus 100 g Rohsoda 0,073 g Rhodannatrium durch Ausziehen mit Alkohol. In den Mutterlaugen von Rohsoda fand Niekki 0,8 Proc. Ferrocyannatrium und 0,4 Rhodannatrium. Letztere beiden Producte scheinen sich jedoch erst während des Auslaugens zu bilden, da kalter Alkohol aus der Sodaschmelze nur Cyannatrium auszieht. Die Mengen dieser Verbindungen, welche in der Sodafabrikation erzeugt werden, aber statt Vortheil bis jetzt nur Unannehmlichkeiten bringen, ist nicht ganz unbedeutend. Niekki schätzt sie bei einer täglichen Sodaproduction von 15 Tonnen auf 6500 kg Ferrocyannatrium und 3250 kg Rhodannatrium im Jahre. Seit Einführung des öfters erwähnten Péchiney-Processes zur Zerstörung der Cyanverbindungen ist man allerdings allgemein auf diese aufmerksam geworden; sie werden jedoch meist nur in der Rohsoda bestimmt (siehe diese).

	1	2	3	4	5
	Ringkuhl bei Kaffel		Liverpool	Liverpool Mus- pratt und Danjon	Liverpool (Muspratt's Fabrik) Kynaston
	Unger	Unger	Murphy		
Natriumcarbonat	23,57	37,8	41,49	28,89	36,88
Natriumhydrat	11,12	1,6	—	8,27	—
Natriumsilicat	—	—	1,16	—	1,18
Natriumaluminat	—	—	0,39	—	0,69
Natriumsulfat	1,99	—	0,75	0,82	0,39
Natriumchlorid	2,54	0,4	1,31	3,07	2,53
Natriumsulfid, Na_2S	—	—	—	0,40	—
Kalk	7,16	19,7	9,32	9,24	9,27
Calciumsulfid, CaS	27,60	28,8	33,19	25,86	28,68
Calciumcarbonat	12,90	—	0,86	14,22	3,31
Calciumsulfid, Hyposulfid und Polythion	—	—	—	—	3,78
Magnesia	—	0,8	—	—	0,25
Magnesiumsilicat	4,74	—	—	2,03	—
Magnesiumsulfat	—	—	—	—	—
Kieselerde	—	4,6	—	—	—
Phosphorsaure Erden	—	—	—	6,23	2,66
Eisenoxyd	—	—	3,02		
Thonerde	Spur	1,2	1,02	—	1,13
Schwefeleisen	2,45	1,2	—	—	0,37
Ultramarin	—	—	—	—	0,96
Sand	2,02	0,4	2,26	—	0,90
Kohle	1,59	2,6	4,72	—	7,01
Wasser	2,10	—	—	0,99	0,22
	99,78	99,1	99,49	100,02	100,21

Von selteneren Körpern fand Unger in der Rohsoda von Ringkuhl (Nr. 1 obiger Analysen):

Titan	0,151 Proc.,
Kupfer und Molybdän	0,025 "
Phosphor	0,023 "
Tantal	0,017 "
Fluor	0,014 "
Barium	0,014 "
Nickel, Kobalt	0,013 "
Mangan	0,013 "
Blei	0,013 "
	0,283 Proc.

6	7	8	9	10	11
Newcastle	Glasgow	Zarrow gewöhnliche Ofen		Zarrow Cylinderöfen	Amiens
Richardson	Brown	Stohmann	Stohmann	Stohmann	Kolb
9,89	35,64	44,41	38,45	43,27	44,79
25,64	0,79	—	3,17	—	—
—	—	—	—	—	1,52
—	2,35	—	—	—	1,44
3,64	1,16	1,54	1,54	1,06	0,92
0,60	1,91	1,42	1,75	1,48	1,85
—	1,13	—	—	—	—
7,32	12,30	10,44	10,18	7,13	9,68
28,25	23,17	28,87	27,34	27,73	29,96
15,67	—	3,20	—	7,52	5,92
—	—	—	—	—	—
—	—	0,10	0,51	0,19	—
0,88	3,74	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	0,89	1,36	1,74	—
—	—	—	—	—	—
—	—	1,75	2,40	1,48	1,21
—	—	0,79	—	0,72	—
1,22	4,92	—	—	—	—
—	0,29	—	—	—	—
0,44	4,28	2,20	1,16	2,66	—
4,28	8,00	5,32	5,43	5,28	1,20
2,17	0,52	—	6,71	—	—
100,00	100,20	100,93	100,00	100,26	98,49

Auch Selen ist in Rohsoda aufgefunden worden (Scheurer-Kestner); Arsen (Fresenius); Vanadium (Rammelsberg).

Folgende Analysen von Davis (Chem. News 30, 176) erscheinen zwar trotz, oder vielmehr wegen der ungemeinen Complicirtheit und Specialisirung von Bestandtheilen, für welche genaue analytische Methoden noch nicht bekannt sind, etwas verdächtig, haben aber das Verdienst, die in Wasser löslichen und unlöslichen Bestandtheile genau von einander zu trennen, und auch auf das unlösliche Natron Rücksicht zu nehmen.

Lösliches:	a	b	c
Natriumcarbonat	28,144	31,807	28,336
„ oxyd	5,860	5,614	3,844
„ chlorid	2,808	2,574	3,101
„ sulfat	0,192	0,190	3,037

Lösliches:	a	b	c
Natriumsulfit	0,151	0,072	—
„ thiosulfat	0,189	0,853	0,126
„ sulfid	0,358	0,163	6,645
„ aluminat	0,344	0,752	0,923
„ silicat	1,026	0,914	0,758
„ cyanid	0,186	0,043	0,422
„ rhodanür	0,074	0,021	0,077

Unlösliches:

Calciumsulfid	29,504	28,744	33,245
„ carbonat	12,657	9,272	6,087
„ oxyd	10,048	9,488	3,465
Schwefeleisen	0,554	0,774	1,355
Thonerde	0,172	1,042	0,624
Kieselsäure	1,095	0,923	0,973
Magnesia	0,266	0,322	0,146
Natron	0,344	0,546	0,577
Kohle	4,263	4,483	4,958
Sand	1,237	0,875	0,842

99,472 99,472 99,641

Lösliches Schwefeleisen 0,105

a und b waren gute Brode, c ein rothes (verbranntes) Brod.

Folgendes sind Analysen von Rohsoda nach dem Péchiney-Weldon'schen Verfahren (vergl. S. 468):

	Rohsoda mit 60 Proc. Mischungskohle auf das Sulfat	Rohsoda aus 100 Sulfat, 77,8 Kalkstein und 36,1 Kohle	Rohsoda aus 100 Sulfat, 85,3 Kalkstein und 44,1 Kohle
Alkalinität als Na_2O	22,6 — 24,51	24,25 — 26,00	23,00 — 26,25
Na_2S	0,28 — 0,38	0,31 — 0,48	0,20 — 0,37
Na_2S auf 100 Na_2O	1,15 — 0,60	—	—
Na_2SO_4	0,41 — 0,63	0,18 — 0,90	0,18 — 0,90
Gesamt- Na_2SO_4 nach Dry- dation der niedrigeren Schwefel- stufen	1,85 — 2,24	0,83 — 1,90	0,96 — 2,00
Procentigkeit des Sodasalzes an Na_2O (Liverpool'er Ana- lyse)	57,4 — 58,3	—	—
Na_4FeCy_6	—	Spuren — 0,06	Spuren — 0,052
Na_2O im trockenen Auslauge- rückstand	0,21 — 0,37	0,19 — 0,23	0,14 — 0,31

Zurisch (Chem. Ind. 1880, S. 441) giebt eine große Anzahl von Rohsodaanalysen an, größtentheils aus Muspratt's Fabrik in Widnes. Ich gebe sie in abgekürzter Form und mit ähnlicher Verwahrung wie diejenigen von Davis wieder, da eine Berechnung auf Tausendstel-Procent, wie sie im Originale ausgeführt ist, bei der Ungenauigkeit der Methoden gar keinen Sinn hat und schon die Zehntel-Procente nicht sicher sein können. (Auch kann z. B. Thiosulfat in frischer Rohsoda gar nicht vorkommen.)

	Revolver. Juli 1874	Handsofen. Juli 1874	Revolver, mit Mactear's Mischung, St. Rollox 1876	Revolver, mit Mactear's Mischung, Widnes 1876
Mischung:				
Sulfat	100	100	100	100
Kalkstein	106	109	73	78
Kohle mit 10 Proc. Asche	55	56	41	47 $\frac{1}{2}$
Mactear's Kalk . . .	—	—	7	7 $\frac{1}{3}$
Na_2CO_3	41,6	41,8	45,3	46,2
NaCl	1,2	1,4	1,7	0,7
Na_2SO_4	1,2	2,3	1,5	0,4
Na_2SO_3	0,1	0,5	—	—
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	—	0,3	1,1	0,6
SiO_2	2,4	4,1	3,1	2,7
Al_2O_3	1,1	1,5	1,0	0,8
Fe_2O_3	0,9	1,1	0,7	1,0
CaCO_3	11,6	6,6	5,1	9,7
CaO	5,7	5,8	1,3	1,7
CaS	29,8	31,9	31,0	33,6
MgO	—	0,3	0,3	0,4
Kohle	4,4	3,3	7,4	3,5

Wenn wir die kaustische Soda vernachlässigen und dem kohlen-sauren Natron zuzählen, wozu, wie wir schon gesehen haben und noch sehen werden, wir volle Berechtigung haben, so finden wir, daß die Rohsoda im Großen und Ganzen aus etwa 36 bis 40 Proc. Natriumcarbonat und wechselnden Mengen von Schwefelcalcium, Aetzkalk und Calciumcarbonat besteht. Daneben treten dann unter den löslichen Bestandtheilen noch vom Sulfat herrührendes Chlornatrium und unzerlegtes oder durch Gyps zurückgebildetes Natriumsulfat auf, ferner Cyan- und Rhodannatrium (vom Stickstoffgehalt der Kohle), Natriumaluminat und Silicat (vom Aschengehalt der Kohle und dem Mauerwerk) und verschiedene Schwefelverbindungen des Natriums, mit mehr oder weniger Sauerstoff, herrührend von der Wirkung des Schwefelcalciums bei der Auslaugung, zugleich mit dem Luftsaauerstoff. Die unlöslichen Nebenbestandtheile erklären sich meist von selbst. Ultramarin ist bekanntlich gerade zuerst in einem Sodaofen als künstliche Bildung entdeckt worden (Tessart und Wauquelin), wird aber nur in wenigen Analysen angeführt. Das „lösliche Schwefeleisen“ ist vor-

handen in Form von Schwefeleisennatrium, welches der Lösung der Kohlsoda eine gelbe bis dunkelgrüne Farbe giebt; nur bei schlechter Schmelze kommt es in nennenswerther Menge vor.

Verhalten der Kohlsoda an der Luft.

Die Kohlsoda zeigt, wenn sie der Luft ausgesetzt ist, was ja unter gewöhnlichen Umständen immer der Fall ist, bald eine Veränderung. Es sind hierüber viele Untersuchungen angestellt worden; die ausführlichsten von Kolb (Ann. de chim. et de Phys., Juni 1866, p. 35; Wagner's Jahreshb. f. 1866, S. 150). Einen wesentlichen Einfluß spielt dabei die Feuchtigkeit und der Kohlen- säuregehalt der Luft. Wenn die Luft von diesen beiden letzteren befreit ist, so wirkt sie auf die Kohlsoda sehr wenig ein, nicht nur in der Kälte, sondern auch noch bei 100°; es entsteht nur eine geringe Gewichtszunahme und auch die Zusammensetzung ändert sich nicht sehr. Die Kohlsoda, deren Analyse in der Tabelle, S. 485, Nr. 11, angegeben ist, und welche mit besonderer Sorgfalt geschmolzen war, ergab beim Auslaugen: a) wenn sie sofort ausgelaugt wurde, b) nachdem sie einen Monat fein zerrieben in trockener, kohlenstofffreier Luft bei gewöhnlicher Temperatur gelegen hatte, c) nachdem sie einen Monat in einem auf 100° erwärmten Raume einem trockenen Luftstrom ausgesetzt war, d) nachdem sie vier Stunden zum Glühen erhitzt war:

	a	b	c	d
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Gewichtszunahme	—	0,40	0,31	8,6
Natriumcarbonat	38,56	34,70	34,60	19,00
Natronhydrat	3,30	5,70	5,70	5,10
Schwefelnatrium	0,25	0,25	0,30	0,30
Natriumsulfat	0,92	—	—	24,30

Augenscheinlich wirkt die Luft in der Hitze, wie schon Pelouze (Wagner's Jahreshb. f. 1859, S. 155; aus Ann. Chim. Phys. 56, 311) fand, und zwar schon anfangend bei 200 bis 300°, in der Art, daß das CaS in CaSO_4 übergeht, welches bei der nachfolgenden Behandlung mit Wasser sich mit dem Na_2CO_3 unter Bildung von Na_2SO_4 zersetzt. Die an der Luft geglühte Kohlsoda sieht bräunlich-weiß aus, was davon herrührt, daß die Kohle verbrennt, und nur die von dem vorhandenen Eisenoxyd herstammende Färbung übrig bleibt. Es geht also hieraus hervor, daß man die Schmelze nicht länger an der Luft im glühenden Zustande erhalten soll als nöthig; am besten wäre es wohl, sie in geschlossenen Kästen erkalten zu lassen, doch geschieht dies der großen Umständlichkeit wegen nirgends.

Trockene Kohlenensäure wirkt auf Kohlsoda ebenso wenig wie auf Aetzkalk ein; aber in einer feuchten Kohlenensäureatmosphäre nahm die Soda a um 32 Proc. an Gewicht zu, unter bedeutender Abgabe von Schwefelwasserstoff, und lieferte dann eine citronengelbe Lauge, welche enthielt:

Na_2CO_3	32,50
Na_2O	0,00
Na_2S	6,05
Na_2S_2	4,12

Die feuchte Kohlensäure verwandelt also zuerst den Kalk in kohlensauren, weshalb kein Natrium zu finden ist. Dann aber wirkt sie augenscheinlich auf das Schwefelcalcium der Rohsoda unter Bildung von CaCO_3 und H_2S . Ein Theil des letzteren entweicht gasförmig, ein anderer Theil bildet mit CaS das lösliche CaH_2S_2 , welches dann beim Auslaugen die Bildung von Na_2S und Na_2S_2 veranlaßt.

Bei Abwesenheit von CO_2 wirkt mit Feuchtigkeit gesättigte Luft so, daß 100 g nach einem Monat bei 15° ihr ausgesetzt 157,40 wogen; die Lösung zeigte dann:

Na_2CO_3	28,70
Na_2O	6,92
Na_2S	0,30
Na_2SO_4	6,27
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Spuren

Es hatte also eine Drydation stattgefunden, wie beim Glühen; Thiosulfat kann aber in letzterem Falle nicht entstehen, weil es Glühhitze nicht verträgt, sondern nur in ersterem. Es entsteht nach Kolb sehr wenig davon aus dem Schwefelcalcium, da dieses sofort direct in Calciumsulfat übergeht (?), dagegen aus dem Schwefelnatrium, und daher besonders aus verbrannter Rohsoda, welches viel von dem letzteren enthält. Auch das Eisen kann eine Verminderung des Titers der Rohsoda hervorrufen. Diese kann bis 3 Proc. davon enthalten, und zwar nur als Dryd, da Schwefeleisen und Kalk bei Glühhitze Eisenoxyd und Schwefelcalcium geben. Bei Gegenwart von Wasser aber entsteht erst Eisenoxydhydrat, dann aus diesem (durch das CaS) FeS ; dieses oxydirt sich an der feuchten Luft erst zu Ferrosulfat, dann zu basischem Ferrisulfat, und dieses giebt dann sofort mit dem Kalk und Schwefelcalcium wieder Fe(OH)_3 und FeS , welche wieder dieselbe Rolle wie früher spielen; durch eine geringe Menge von Eisen kann daher schließlich sämmtliches Schwefelcalcium in Calciumsulfat (doch nur unter sehr begünstigenden Umständen, aber nicht in der Praxis!) übergeführt werden, das natürlich mit Natriumcarbonat in Calciumcarbonat und Natriumsulfat übergeht.

Aus obigen Versuchen Kolb's und Anderer erklären sich die in der Praxis beobachteten Erscheinungen vollkommen. Beim Verweilen der Rohsoda in feuchter Luft geht der Kalk zuerst in Hydrat über; indem er dabei an Volum zunimmt, bringt er Risse in den Sodaklumpen hervor, so daß diese in mehrere Stücke zerfallen. Bei längerem Aussetzen an der Luft zerfallen diese weiter zu immer kleineren Stücken und zuletzt zu Pulver. So lange soll man aber nicht warten, denn was man dabei dadurch gewinnt, daß der Kalk in kohlensauren übergeht, also weniger Natriumhydrat entstehen kann, das wird bei weitem mehr als aufgewogen durch den Nachtheil, welchen die oben beschriebene Drydation des

Schwefelcalcium hervorbringt. Man soll also nur so lange warten, bis die Schmelze hinreichend abgekühlt ist, um sie bequem zerbrechen und handhaben zu können; dabei wird auch schon ein Theil des Kalks sich lösen und die Zertheilung der Brode erleichtern. Dafür ist ein Tag nach dem Ziehen der Schmelze kaum genügend, aber zwei Tage sind genug, und man sollte wo möglich nicht darüber gehen, obwohl Kolb selbst drei bis sechs Tage erlauben will, schon darum, weil die der Schmelze noch innewohnende Wärme ihre Auslaugung wesentlich unterstützt.

Es muß jedoch erwähnt werden, daß dem Verfasser in einer großen Fabrik, welche sehr schöne und starke Soda macht, angegeben wurde, dies komme daher, weil man die Kohlsoda einige Wochen liegen lasse, ehe man sie auslauge. Ob dem wirklich so ist, möchte ich doch dahin gestellt sein lassen; übrigens lagen die Brode daselbst nicht, wie gewöhnlich, auf einer großen Bühne der Luft ausgesetzt, sondern waren in einem engen, kastenartigen, der Luft nicht ausgesetzten Raume zusammengepackt (was viel Arbeitslohn kosten muß).

Bei längerer Aufbewahrung an gewöhnlicher, Wasser und kohlensäurehaltiger Luft, ändert sich die Kohlsoda fortwährend auf Kosten ihrer Güte. Nach Erdmann (Wagner's Jahreshb. f. 1860, S. 181) enthielt eine Probe von ursprünglich 29 Proc. Gehalt an Natriumcarbonat nach 27jähriger Aufbewahrung nur noch Spuren von diesem Salze.

Die Einwirkung des Wassers auf die Kohlsoda,

eines der wichtigsten Capitel aus der Sodafabrikation, ist ebenfalls von Kolb (a. a. O.) ausführlich studirt worden. Daß in der Kohlsoda kein Natrium als solches vorkommt, ist schon dadurch bewiesen, daß sie an Alkohol nichts Lösliches abgibt, selbst nach vorhergehender Befeuchtung, um das Na_2O in NaOH zu verwandeln (Pelouze, Unger); auch Rhynaston und Scheurer-Kestner haben dasselbe gezeigt und bewiesen, daß seine Gegenwart in den Laugen nur von der Einwirkung des Kalkes auf das Natriumcarbonat herrührt. Kolb bewies dies ferner dadurch, daß er aus einer und derselben Kohlsoda je nach der Wassermenge, Temperatur und Dauer der Behandlung die verschiedensten Mengen von Natrium erhielt. Noch mehr gilt dies vom Schwefelnatrium, das in guter Kohlsoda nur spurenweis vorkommt, aber bei der Behandlung mit Wasser je nach der Art des Auslaugens, in sehr verschiedener Quantität auftritt; gewöhnlich kann dann auch nur Einfach-Schwefelnatrium vorkommen, weil die Polysulfurete bei Gegenwart von Natrium in Monosulfuret übergehen müssen.

Um nun die Wirkung des Wassers auf die Kohlsoda zu erforschen, wendete Kolb die S. 485 u. 488 angeführte und auch sonst zu seinen Versuchen benutzte Kohlsoda an, und behandelte je 100 g derselben 1. mit verschiedenen Mengen Wasser (350, 500, 1000 und 2000 ccm), 2. verschieden lange Zeit (6 Stunden, 24 Stunden, 1 Woche), 3. bei verschiedener Temperatur (15° , 40° und 60°), und ermittelte hierauf den Gehalt der Flüssigkeit an Natriumcarbonat, sowie die durch Einwirkung dieses Salzes auf den Kalk und das Schwefelcalcium entstandenen Mengen von Natrium und Schwefelnatrium. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle enthalten.

100 g Rohsoda behandelt mit	cem Wasser	6 Stunden lang bei:			24 Stunden lang bei:			1 Woche lang bei:		
		15°	40°	60°	15°	40°	60°	15°	40°	60°
Na ₂ CO ₃ . . .	350	—	—	—	34,7	31,4	31,5	31,5	25,8	26,4
Na ₂ O		—	—	—	5,7	7,8	7,6	7,6	9,5	7,2
Na ₂ S		—	—	—	Spur	0,2	0,3	Spur	2,2	3,7
Na ₂ CO ₃ . . .	500	38,5	37,4	31,5	38,6	35,4	26,8	37,0	34,2	25,5
Na ₂ O		3,3	3,9	6,8	3,3	5,1	6,7	4,2	5,7	6,6
Na ₂ S		0,2	0,3	0,7	0,3	0,4	4,7	0,3	0,4	5,9
Na ₂ CO ₃ . . .	1000	40,2	35,9	34,2	38,6	34,2	31,1	35,2	31,4	23,2
Na ₂ O		2,3	4,4	5,4	3,3	6,0	6,6	5,0	6,3	6,0
Na ₂ S		0,3	0,5	0,8	0,3	0,8	2,0	0,3	0,8	7,8
Na ₂ CO ₃ . . .	2000	38,2	36,1	37,9	37,6	34,7	33,1	34,5	31,5	19,5
Na ₂ O		3,3	4,7	3,3	3,8	5,9	6,2	5,3	6,3	6,3
Na ₂ S		0,2	0,5	0,6	0,4	0,5	1,0	0,5	1,5	10,2

Hieraus kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Kausticität (die Menge des entstandenen Natriatrons) wird nicht wesentlich beeinflusst durch die Menge des Wassers, nimmt aber sowohl mit der Dauer der Digestion, als mit der Erhöhung der Temperatur zu. Dies ist nicht befremdend, da schon von vornherein genug Wasser vorhanden war, um die Reaction zu ermöglichen.

2. Der Schwefelnatriumgehalt der Lauge wächst ebenfalls nur sehr wenig mit steigender Wassermenge, dagegen sehr bedeutend, wenn die Digestionszeit und die Temperatur erhöht werden.

3. Die Mengen des gebildeten Natriatrons und Schwefelnatriums scheinen nicht in Beziehung zu einander zu stehen; die Verminderung des Natriumcarbonatgehaltes steht nicht nur mit der Bildung des Natriatrons, sondern auch mit der des Schwefelnatriums in Beziehung; das letztere scheint also direct aus dem Carbonat, nicht aus dem Natriatron zu entstehen.

Um die Reactionen, welche die Schwefelung der Lauge herbeiführen, genauer kennen zu lernen, stellte Kolb Versuche über die Wirkung des Wassers auf reines Schwefelcalcium allein, und in Gegenwart von Natriumcarbonat, Natriatron und Kalk, theils für sich, theils vereinigt, an. Das Schwefelcalcium ist in Wasser sehr wenig löslich. 1 Liter Wasser löst nach Kolb in 48 Stunden auf:

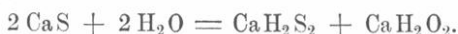
bei 10° 18° 40° 60° 90° nach zweistündigem Kochen:
0,15 0,23 0,30 0,48 0,33 0,27 g CaS

[Gossage (Chem. News 6, 269) erklärt das Einfach-Schwefelcalcium für „unlöslich“ in Wasser; nach Scheurer-Kestner (Compt. rend. 57, 1013) löst sich 1 Thl. CaS bei 12,6° in 12,500 Thln. Wasser. Nach meiner Ansicht ist

das Schwefelcalcium im unzersehten Stande so gut wie unlöslich; die oben von Kolb gefundene größere Löslichkeit ist nur durch hydrolytische Spaltung zu erklären; vgl. weiter unten und im 16. Capitel.] Chlornatrium bewirkt eine Verminderung der Löslichkeit des Schwefelcalciums; bei Zusatz von 5 g NaCl löste 1 Liter Wasser nur

bei	10°	40°	60°
	0,07	0,18	0,42 g CaS.

Eine sehr unbedeutende Erhöhung der Löslichkeit des CaS wird durch Zusatz von Natriumsulfat bewirkt. Kalkwasser bewirkt keinen deutlichen Unterschied. Jedenfalls geht das CaS dabei nicht als solches in Lösung, sondern als Calciumsulfhydrat:



Diese Umwandlung erfolgt nach Kolb nur sehr langsam, selbst wenn das CaS mit Wasser gekocht wird. Für sich allein hat auch die Gegenwart von Kalk keine Wirkung darauf, wohl aber, wenn zugleich Natriumcarbonat vorhanden ist. Eine Lösung von Natron (3,15 g Na₂O im Liter) nimmt aus CaS sowohl bei 10° als bei 100° nur Spuren von Schwefel auf; ebenso Lösungen von 16,7, 42 oder 79 g Na₂O pro Liter. Aber wenn man diese stärkeren Lösungen mit CaS längere Zeit, z. B. 48 Stunden, bei Temperaturen von 40 bis 100° digerirt, so findet die Reaction:



um so vollständiger statt, je concentrirter die Lösungen waren. Umgekehrt wird Schwefelnatrium durch Kalk nicht verändert.

Eine gesättigte Natriumcarbonatlösung wirkt fast gar nicht auf CaS; dagegen tritt bei steigender Verdünnung immer größere Zersetzung ein, und diese wächst auch durch Erhöhung der Temperatur und Verlängerung der Digestion, wird aber durch die Gegenwart von etwas Natron bedeutend verlangsamt; ebenso von Kalk, wohl weil dieser Natron erzeugt.

Folgende Tabelle zeigt das Nähere:

Ueberschüssiges CaS behandelt mit 1 Liter einer wässerigen Lösung, enthaltend:			Von 100 Thln. Na ₂ CO ₃ sind durch Um- wandlung in Schwefelnatrium verschwunden nach einer Digestionszeit von:		
Na ₂ CO ₃ g	Na ₂ O g	CaO g	6 Stunden bei 15°	48 Stunden bei 15°	48 Stunden bei 60°
37	—	—	4,75	21,5	32,5
37	—	5	1,19	9,2	22,4
80	—	—	1,25	6,1	17,0
80	—	5	0,71	1,3	14,0
80	5	—	0,68	1,1	11,2
130	—	—	0,51	2,4	3,2 ¹⁾
130	—	10	Spuren	0,9	3,1 ¹⁾
285	—	—	0,20	1,8	4,8
285	10	—	Spuren	1,1	3,4
285	—	10	Spuren	0,9	3,1

¹⁾ Nach zweistündigem Kochen.

Aus obigen Untersuchungen über die Wirkung des Wassers auf Nohsoda und deren einzelne Bestandtheile zieht Kolb den Schluß, daß der Fabrikant, um möglichst wenig Natrium und Schwefelnatrium in seine Lauge zu bekommen, die Nohsoda möglichst schnell, mit möglichst wenig Wasser und bei möglichst niedriger Temperatur auslaugen soll; am besten wäre es, wenn man einen Apparat erfände, mittelst dessen man die Nohsoda in der Kälte in wenig Stunden auslaugen und dabei gleich eine ganz concentrirte Lauge erhielte, welche dann fast frei von Schwefelnatrium wäre. Obiges ist den Fabrikanten schon vor Kolb aus der Praxis bekannt gewesen, aber die Erfüllung seines Desideratums für einen vollkommenen Auslaugungsapparat wird wohl immer ein frommer Wunsch bleiben, weil Entgegengesetztes darin verlangt wird: kalte Auslaugung neben Schnelligkeit und neben Concentration der Lauge.

Auch Pelouze (Compt. rend. 62, 315; Wagner's Jahreshb. f. 1866, S. 166) hat eine ähnliche Untersuchung angestellt, welche indessen der Arbeit von Kolb auf diesem Felde nichts wesentlich Neues hinzufügt, und mehr als Argument gegen die Theorie des Calciumoxydsulfurets von Wichtigkeit ist.

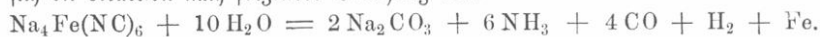
Wir werden im 16. Capitel sehen, daß das Schwefelcalcium bei längerer Berührung mit Wasser eine hydrolytische Spaltung erfährt, nach der Reaction:



Das entstehende, leicht lösliche Calciumsulfhydrat setzt sich natürlich augenblicklich mit Natriumcarbonat in unlösliches Calciumcarbonat und in Lösung bleibendes Schwefelnatrium um. Alle Umstände, welche die hydrolytische Spaltung des Schwefelcalciums befördern oder hemmen, werden demnach die Entstehung von Schwefelnatrium in den Sodalauge begünstigen oder zurückhalten. Die von Kolb, sowie sonst in der Großpraxis gemachten Beobachtungen sind alle besondere Fälle eines allgemeinen Satzes, den wir so ausdrücken können: Höhere Temperatur, längere Berührungsdauer und größere Wassermengen befördern die Hydrolyse des Schwefelcalciums, die Gegenwart fremder Salze hält dieselbe zurück.

Behandlung der Nohsoda vor dem Auslaugen zur Zerstörung von Cyanverbindungen.

Nach einem Patente von Mathieson und Sawliczek (Engl. Pat. Nr. 5456, 1886; Deutsch. Pat. Nr. 40 987) zerstören sie die Cyanverbindungen in der Nohsoda durch Behandlung derselben bei einer Temperatur von 360 bis 416° mit überhitztem Wasserdampf. Sawliczek berichtet hierüber ausführlich, mit Abbildungen, im Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, p. 351. Ferrocyaniür, Cyanat und Rhodaniür werden sämmtlich dabei in Carbonat verwandelt, während der Stickstoff quantitativ als Ammoniak fortgeht. Bei Ferrocyannatrium stellt er sich die Reaction nach folgender Gleichung vor:



Das Ammoniak wird als solches verdichtet oder in schwefelsaures Salz umgewandelt. Die Nohsoda muß zu diesem Zwecke möglichst porös sein; je niedriger

die Schmelztemperatur war, desto mehr Cyanverbindungen wird sie enthalten (vgl. S. 469). Man zerbricht sie möglichst bald (1 bis 1½ Stunden nach der Entleerung aus dem Ofen) in Stücke von 75 bis 125 mm Durchmesser und stürzt sie in Eisenblechcylinder mit halbkugelförmigem Boden, die ringsum von einem Feuer canal umgeben sind, in dem die heißen abgängigen Rauchgase einer Revolver-Ofen-Feuerung circuliren, und die Kohsoda auf 370 bis 420° erhitzen. Oben in diesen Cylindern münden Röhren, die auf 260 bis 300° überhitzten Wasserdampf einführen; unten befinden sich andere Röhren, durch die der überschüssige Wasserdampf mit dem Ammoniak nach den Condensationsvorrichtungen geleitet wird. Wenn die Temperatur erheblich über 427° steigt, so wird viel Ammoniak zerstört und können sogar Cyanide zurückgebildet werden. Bei guter Arbeit kann man über 90 Proc. des vorhandenen Cyans als Ammoniak gewinnen, und erhält so etwa 3 kg Ammoniumsulfat auf je drei Sodaschmelzen (d. i. von 450 kg Sulfat), was einem Bruttogewinne von über 2 sh. pro Tonne Sulfat entspricht. (Bei der Discussion von Hawliczek's Vortrag wurde bezweifelt, ob mehr als ein Viertel dieses Gewinnes erhalten werden könnte.) Arbeitslohn und Dampfverbrauch seien sehr gering. Die Laugen sind so gut wie ganz frei von Ferrocyan und auch das Schwefelnatrium findet sich sehr vermindert. Bei Anwendung dieses Verfahrens lohne es sich sogar, die Menge der Cyanverbindungen in der Kohsoda absichtlich zu vermehren, was durch Anwendung von stickstoffreicher Schmelzkohle und möglichst geringe Schmelzhitze erreicht werden könne (hierüber sind eine Menge von Einzelversuchen angeführt); auch empfehle es sich, einen Theil der Reductions-kohle, bis zu einem Drittel des Ganzen, erst unmittelbar vor der Beendigung der Operation, ehe die Schmelze sich verdickt, zuzusetzen. (Die Bestimmung der Temperaturen geschah durch ein „gewöhnliches Pyrometer“, und dürfte daher als recht unsicher anzusehen sein. Ich kann von einer Verbreitung dieses Verfahrens nichts hören; der dabei erzielte Gewinn dürfte die Kosten und Umstände kaum aufwiegen.)

Auslaugen der Kohsoda.

In der Kindheit der Sodafabrikation wurde die Schmelze, so wie sie aus dem Sodaofen kam, direct in den Handel gebracht, und namentlich von den Seifensiedern gekauft. Sie wurde namentlich in Marseille in großem Maßstabe für diesen Zweck gemacht und von dort noch 1818 in dieser Form nach London importirt (Mactear, Report on the Alkali and Bleaching Powder Manufacture of the Glasgow district, p. 26). In England war sie als „British Barilla“ bekannt, und enthielt gewöhnlich 10 bis 12 Proc. Kochsalz, was natürlich bei der Seifensabrikation meist nichts schadete. Nach dem im Vorigen Gesagten ist es selbstverständlich, daß die Qualität dieser künstlichen „Barilla“ bei längerer Aufbewahrung sich fortwährend verschlechtern mußte, auch wenn sie in Fässern aufbewahrt wurde; die Bildung von Schwefelnatrium schadet freilich nicht so viel, weil dieses noch immer die Fette verseift, aber das Natriumsulfat war ein reiner Verlust. Auch Glas wurde direct mit roher Soda geschmolzen, selbstverständlich nur ganz schlechtes, grünes.

Als verkäufliches Product ist die Kohnsoda aus sehr nahe liegenden Gründen fast überall schon längst aus dem Handel verschwunden; nur an wenigen Orten in Frankreich giebt man sie noch an benachbarte Seifensieder ab. Sie wird jetzt immer dem Proceß des Auslaugens unterworfen, um die löslichen von den unlöslichen Theilen zu trennen, theils um ein reineres Product zu erhalten, theils um die Rückbildung von Sulfat aus dem Natriumcarbonat und andere schädliche Einwirkung des Schwefelcalciums zu verhindern. Anscheinend ist das Auslaugen ein sehr einfacher Proceß; aber in der That ist nicht nur die mechanische Leitung desselben erst in neuerer Zeit auf den richtigen Weg gekommen, um eine völlig concentrirte Lösung mit möglichst wenig Kosten zu erlangen, sondern man muß überhaupt bedenken, daß der hierbei vorgehende Proceß weit entfernt davon ist, ein nur mechanischer zu sein, und daß die schädlichen chemischen Veränderungen, welche mit der Masse vor sich gehen, gerade durch solche Umstände begünstigt werden, welche auch einer guten Auslaugung günstig sind, wie Erhöhung der Temperatur und längere Zeitdauer der Digestion (vgl. S. 491 bis 493). Die Leitung der Laugerei erfordert daher große Umsicht, und einen intelligenten, aufmerksamen Arbeiter, damit nicht dabei eine an sich völlig gute Kohnsoda eine schlechte Lauge gebe.

Auch beim besten Willen und bei aller Anstrengung gelingt es nicht, die Auslaugung im Großen so zu leiten, daß man nicht dabei einen Theil des Sulfats zurückbildet. Bei sehr guten Schmelzen bleibt im Ofen selbst nur etwa 1 Proc. des Sulfats unzersezt; bei Cylinderöfen sogar meist noch viel weniger. Aber in den Laugen, wie sie im Großen gewonnen werden, findet man in vielen der Fabriken 3 bis 4 Proc. Sulfat (auf die Soda umgerechnet), und bei Vernachlässigung der angeführten Vorsichtsmaßregeln leicht das Doppelte. Wie das Sulfat hier entsteht, ist schon gezeigt worden (S. 489); das Liegen der Kohnsoda an der Luft, namentlich im feuchten Zustande, hat damit das Meiste zu thun.

Auch die Bildung von Schwefelnatrium beim Auslaugen ist nicht ganz zu vermeiden, und nur durch Beobachtung aller Sorgfalt, namentlich durch schnelle und nicht zu warme Auslaugung in Schranken zu halten; damit geht gewöhnlich auch die Bildung von Natriumhand in Hand, welche ihrerseits namentlich bei verdünnteren Laugen, in welchen sich bekanntlich die Soda leichter durch Kalk kautsticifizirt, eintritt.

Die Kohnsoda wird bei den neueren Auslaugungsverfahren gerade in größeren Stücken erfordert, und nur eben so weit zer schlagen, um sich leicht handhaben zu lassen; die früher für sie gebräuchlichen Brechwalzen, Stampfen oder Mühlen sind daher meist in Wegfall gekommen. Wenn die Schmelze porös genug ist, worüber früher schon das Nöthige gesagt worden, so durchdringt die Auslaugungsflüssigkeit dann die Masse weit besser, als wenn sie fein gemahlen ist. Es ist im Gegentheile wesentlich, daß die Stücke der Kohnsoda hinreichende Festigkeit haben, um auch während des Auslaugens noch längere Zeit ihre Form zu behalten, wenigstens bis die ganze Masse völlig gleichmäßig von Flüssigkeit durchdrungen ist. Daß sie freilich, wie es manchmal verlangt wird, noch bis zu Ende des Auslaugens die ursprüngliche Form bewahren sollen, ist eine unmöglich zu erfüllende Bedingung; an diesem Zeitpunkte ist die Masse auf $\frac{2}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ des ursprünglichen

Volums zusammengesunken. Im Gegentheil, gute Sodaschmelze wird dieses Verhalten immer zeigen, während eine nicht poröse, also entweder „weiche“, d. h. zu früh gezogene, oder aber eine überschmolzene Kohsoda in den Kästen nicht niedergeht, weil sie sich nicht vollständig auslaugen läßt. Mit Kalkstein geschmolzene Kohsoda ist schwerer auszulaugen, als mit Kreide geschmolzene, und kann meist nicht so vollkommen erschöpft werden.

Eine gut geschmolzene, also im richtigen Stadium der Zähflüssigkeit gezogene Kohsoda ist nach Art eines gährenden Brodlaibes durch sich entwickelnde Gasblasen schaumig aufgetrieben, weil bei der Zähheit der Masse die Blasen nicht sofort entweichen können. Dieses ist bei weitem der beste Zustand für das Auslaugen. Man wartet nur bis die Brode hinreichend erkaltet sind, um sich handhaben zu lassen, also ca. 48 Stunden (s. o. S. 490), und zerschlägt sie dann mit schweren Hämmern in mehrere große Stücke, bis zur Größe eines Rindskopfes und selbst darüber; dabei fallen natürlich auch immer etwas kleinere Brocken mit ab.

Auf dem Continent, wo man häufig mit nicht genügendem Zuge arbeitet, und daher „weiche“ Schmelzen bekommt, oder wo man in den großen Defen arbeitet, in denen die Soda leicht überhitzt wird, wo man auch häufig weniger Kohlen zur Sodamischung nimmt als in England, fallen die Brode in solchen Fällen so hart aus, daß man sie mit Brechmaschinen zerkleinern oder gar fein mahlen muß. In England geschieht dies selbst nicht bei der dichteren Kohsoda aus den rotirenden Defen; das betreffende Patent von Black und Hill (s. S. 466) ist eben als unpraktisch nie zur Ausführung gekommen.

Solche dichte, feste Schmelzen, wie sie bei zu viel oder zu wenig Hitze erfolgen, lassen auch nach langer Berührung mit Wasser noch einen unveränderten Kern übrig, wenn sie in größeren Stücken angewendet werden. Allbekannt ist es, daß, wenn man calcinirte Soda in Wasser wirft, dieselbe sich sofort in eine steinharte Masse verwandelt, welche der Auflösung lange Zeit hartnäckig widersteht; dasselbe findet nun auch mit der rohen Soda statt, wenn sie in festen Klumpen dem Wasser dargeboten wird.

Die Brechmaschinen, welche man zum Zerkleinern der Kohsoda bis zu Walnußgröße anwendet, bestehen da, wo man eine solche vornehmen muß, wie z. B. bei den großen französischen Defen, meist aus Walzen, welche mit stählernen, stumpf pyramidenförmigen Zähnen in Abständen von 20 bis 26 mm besetzt sind; der Abstand zwischen den Zähnen beider Walzen ist 13 mm. Die Walzen sind so angeordnet, daß sie zum Stillstand kommen, wenn ein zu großes oder hartes Stück zwischen sie kommt. Die Kohsoda fällt aus einem Fülltrichter auf die Walzen und gelangt nach dem Berquetschen unten auf ein Schütteltief, welches das Pulver absondert; letzteres wird gleichmäßig über die Oberfläche der kleinen Stücke vertheilt, damit diese als Filter wirken und das Pulver nicht von der Lauge fortgeschwemmt werde (Stohmann=Kerl).

Das erste Erforderniß bei der Soda=Laugerei ist natürlich dieses, die Kohsoda vollständig zu erschöpfen und dabei eine so concentrirte Lauge als möglich zu bekommen, um Eindampfungskosten zu ersparen, und dies entspricht zugleich einem von den Erfordernissen, welche oben für eine richtige Laugerei hingestellt

worden sind. Dies muß nun aber, um die chemische Beschaffenheit der Lauge nicht zu verschlechtern, combinirt werden mit möglichst schneller Arbeit und nicht zu hoher Temperatur (vgl. S. 493). Es hat sich durch die Erfahrung herausgestellt, daß man eine ziemlich concentrirte Lauge mit roher Soda ohne Gefahr bei 60° in Berührung lassen kann; dagegen wirkt eine sehr schwache Lauge oder frisches Wasser auf schon theilweise erschöpfte Soda bei viel niedrigerer Temperatur schädlich ein, unter Bildung von viel Schwefelnatrium, und man darf hier selbst im Winter nicht über höchstens 43°, besser nur 37°, im Sommer besser nur bis 32° gehen. Die Sodalaugerei muß sich unbedingt nach diesem Verhalten richten.

Ein sehr wichtiger Unterschied in der Art des Auslaugens beruht darauf, ob es mit ruhender Masse und circulirender Flüssigkeit, oder mit circulirender Masse stattfindet. Nicht allein die Construction der Apparate ist in beiden Fällen eine wesentlich andere, sondern auch das Resultat der Arbeit. Bei ruhender Masse, d. h. wenn die Rohsoda stets in demselben Gefäße bleibt, und das Wasser, resp. die Lauge, durch sie hindurchsickert, bleibt die Masse viel länger offen und porös und dient zugleich gewissermaßen selbst als Filter, so daß man viel klarere Lauge erhält, als wenn die Masse durch Translocation nach einem anderen Gefäße oder gar durch Umschäufeln bewegt wird; außerdem setzt sie sich im letzteren Falle bald zu einem sehr dichten, schwer durchdringlichen Schlamm zusammen, welcher die Arbeit des Auslaugens viel schwerer macht und zur Erschöpfung der Masse viel größere Wassermengen beansprucht.

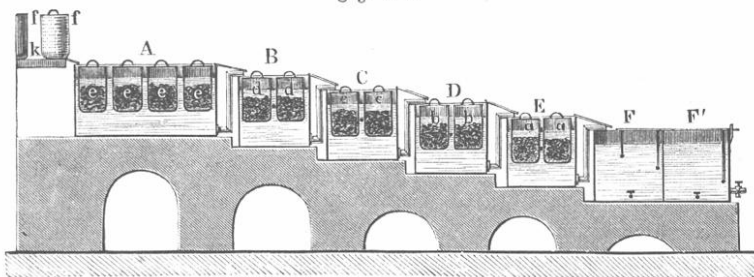
Der älteste Apparat zur Sodalaugerei, wie er wohl nirgends mehr angewendet wird, bestand in mehreren, meist drei, Reihen von eisernen Kästen, welche terrassenförmig übereinander aufgestellt und jeder etwas über dem Boden mit einem Abflaßhahn versehen waren. Das Auslaugewasser floß in den obersten Kasten, die schwache Lauge aus diesem in den zweiten, dann in den dritten und wurde aus diesem als fertige Lauge unten abgelassen. Umgekehrt wurde die rohe Soda zuerst in den untersten Kasten gebracht, wo sie nur bis zur Höhe des Hahnes reichen durfte; nachdem die schon ziemlich starke Lauge aus dem mittleren Kasten sich darin völlig concentrirt hatte und abgelassen worden war, wurde die schon theilweise ausgelangte Masse in den zweiten Kasten hinaufgeschäufelt, dann ebenso in den obersten, und aus diesem auf die Halbe gestürzt. Man erwärmte hier gewöhnlich nicht das erste Wasser, sondern nur die schon concentrirte Lauge durch die noch warm in den untersten Kasten kommende Sodaschmelze, und es läßt sich nicht leugnen, daß in dieser Beziehung richtig verfahren wurde; aber die Methode, obwohl dem Principe nach ganz rationell, war eine sehr unvollkommene durch die viele Arbeit, welche das Umschäufeln machte, durch das dichte Zusammensetzen der Masse, durch die nur oberflächliche Berührung derselben mit der Flüssigkeit, und zwar gerade immer mit deren stärkstem Theile, durch die viel zu lange Dauer des Auslaugens und durch die bedeutende schlammige Trübung der Lauge, welche auch nie sehr stark erhalten werden konnten und viel Schwefelnatrium hielten.

Bedeutend vollkommener war schon der von Clément-Desormes eingeführte Laugeiapparat, welcher auf dem bekannten Principe beruht, daß eine lösliche Substanz, z. B. Salz, Zucker u. dergl., sich viel rascher in Wasser auflöst,

wenn man sie gerade unter die Oberfläche desselben bringt, als wenn man sie auf den Boden des Gefäßes legt; im letzteren Falle bedeckt sich bald die Substanz mit einer concentrirten Lösung ihrer selbst, welche ihre Berührung mit dem darüber stehenden Wasser verhindert und, wenn man nicht unrührt, nur sehr langsam durch Diffusion das letztere zu dem am Boden liegenden Salze gelangen läßt; im ersteren Falle dagegen sinkt die gebildete Salzlösung zu Boden, so daß immer wieder frisches Wasser zu dem Salze, Zucker *z.* gelangt. *Clément-Desormes* verfuhr daher so, daß er die Rohsoda in durchbrochenen Gefäßen gerade unter den Spiegel der Flüssigkeit brachte, und arrangirte auch im Uebrigen den Apparat in solcher Weise, um die Auslaugung recht methodisch zu machen.

Der *Clément-Desormes'sche* Apparat ist in Fig. 203 abgebildet. Die grob zer Schlagene Rohsoda kommt in Siebkästen *aa* bis *ee* aus gelochtem Eisenblech, welche oben mit Defen versehen sind und an einem durch diese gesteckten Eisenstab in die Auslaugebehälter *A* bis *E* so weit eingehängt sind, daß sie unter den Spiegel der Flüssigkeit tauchen. Meist kommen zwei oder selbst vier Kochkästen in die, dann entsprechend größeren, Kästen *A* bis *E*. Die Kästen *A* bis *E*

Fig. 203.



sind gewöhnlich zu zweien neben einander, und stufenweise in nur ein wenig gegen einander erhöhten Reihen aufgestellt. Die Figur zeigt fünf solcher Reihen; in Wirklichkeit sind gewöhnlich 12 bis 15 vorhanden. Das Auslaugewasser tritt wieder zuerst in die obersten Kästen *A* ein, aus diesen vermittelt des Uebersteigrohrs in die nächst tieferen *B*, in der Weise, daß die Flüssigkeit vom Boden des höheren auf den nächst tieferen oben einfließt, und gelangt so durch alle Reihen hindurch, bis die ganz concentrirte Lauge schließlich in die Klärbassins *FF'* abfließt. Auf diese Weise mischen sich also nicht Laugen von verschiedenem specifischen Gewichte, sondern dieses letztere nimmt allmählig durch die ganze Reihe hindurch zu.

Umgekehrt werden die Siebkästen *aa* bis *ee* mit der Rohsoda zuerst in die tiefsten Laugereikästen *E* eingesenkt, kommen nach einiger Zeit in die nächst höheren *D* und so fort; der letzte Siebkasten wird, wenn man ihn aus dem frischen Wasser in dem obersten Kasten herausgenommen hat, noch (bei *f'*) abtropfen gelassen, und dann sein Inhalt als unbrauchbar auf die Halde gestürzt. Auch hier kommt also die starke Lauge mit frischer Soda, das frische Wasser mit fast ausgelaugter Soda zusammen, und erfolgt eine stufenweise Ausziehung des Löslichen in methodischer Weise. Das Hinüberschaffen der Kästen wird dadurch er-

leichtert, daß über dem Apparate ein hin und her verschiebbarer Flaschenzug oder dergleichen Winde angebracht ist, welchen man über jedes einzelne Gefäß bringen kann. Ein Dampfrohr läuft neben den beiden Kästenreihen hin, und man erwärmt damit deren Inhalt, und zwar stufenweise mehr von oben nach unten gehend, also steigend mit der Concentration der Lauge. Jeder Siebkasten faßt 25 bis 50 kg Nohsoda, und auf je 1000 kg in 24 Stunden auszulaugende Nohsoda braucht man 40 bis 50 solcher Filterkästen.

Man läßt gewöhnlich die beiden Siebe je 25 bis 30 Minuten in einem Kasten, ehe man sie in den nächst höheren hebt; bei 15 Sieben dauert es also acht Stunden, ehe ein Sieb von unten nach oben angekommen ist; man läßt es dann auf einer geneigten Ebene abtropfen, ersetzt es in dem höchsten Kasten durch ein anderes und so fort. Jedermal, wenn man schließlich unten ein frisches Sieb voll Nohsoda einsetzt, läßt man oben etwa das doppelte Volum Wasser einfließen. Es müssen unten eine ganze Anzahl Klärbassins vorhanden sein, weil die Laugen sehr trübe abfließen.

Die Clément-Desormes'sche Laugerei war auf dem Continent, in Frankreich und Deutschland, früher allgemein eingeführt, und ist daselbst durch die viel einfachere und bessere jetzt gebräuchliche Methode erst nach 1862 verdrängt worden, als die letztere (irrtümlicherweise als Shanks'sche bezeichnet) durch den Hofmann'schen Bericht über die Londoner Ausstellung allgemeiner bekannt wurde. Die erstere liefert zwar concentrirte Laugen bei völliger Erschöpfung der Soda; aber bei der häufigen Bewegung der Siebkästen setzt sich die Masse in diesen sehr dicht zusammen, namentlich wenn die Kästen aus der Flüssigkeit herausgehoben sind, und die einzelnen Theilchen der Masse nicht mehr durch die Flüssigkeit theilweise getragen werden; daraus folgen dann wieder sehr trübe, schlammige Laugen, und es wird die Arbeit des Auslaugens dadurch auch sehr verzögert, was oftmalige Behandlung und also große Häufung der Apparate neben Verschlechterung der Laugen herbeiführt. Namentlich aber verursacht diese Methode sehr viel Arbeit, theils durch das fortwährende Wechseln der Kochkästen, theils durch das sehr häufig nothwendig werdende Reinigen und Nachbohren der Löcher. Für 3500 kg Nohschmelze täglich braucht man z. B. 160 bis 170 Siebe und acht Arbeiter, vier bei Tag und vier bei Nacht. Ein einziger englischer Sodaofen würde 300 Siebe brauchen. Endlich beansprucht der Clément-Desormes'sche Apparat auch einen sehr großen Raum.

Man muß übrigens für diese Laugerei, um eben ein festeres, weniger zerfallendes Product zu erhalten, die Nohsoda in geeigneter Art schmelzen, namentlich mit weniger Kohle als für das englische Verfahren, und dies erklärt auch das abweichende Aussehen der früheren französischen Nohsoda von der englischen; sie ist viel heller als die letztere, oft ganz gelblich weiß, und immer von viel festerer Textur.

Es ist sehr merkwürdig, daß die zugleich einfachste, in der Anlage billigste und dabei weitaus rationellste und vollkommenste Auslaugungsmethode, welche jetzt beschrieben werden soll, so lange Zeit gebraucht hat, ehe sie sich allgemein eingeführt hat. Diese Methode wird gewöhnlich als die Shanks'sche Laugerei bezeichnet, nachdem A. W. Hofmann in seinem Report of the Juries 1862,

p. 22, auf die Autorität von Gossage hin, die Ehre der Erfindung unbedingt dem Sodafabrikanten James Shanks zu St. Helens vindicirt hatte. Zwar hatte früher Muspratt in seinem Dictionary of Chemistry II, p. 926, behauptet, daß die betreffende Methode von Dunlop in der Tennant'schen Fabrik zu St. Kollox bei Glasgow eingeführt worden sei, nachdem er sie „im Auslande“ kennen gelernt habe; aber Hofmann's Angabe wurde fast allgemein als richtig angenommen. Hierzu liegt nun freilich kein Grund mehr vor, seitdem Scheurer-Kestner in dem Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse (Sitzung vom 28. Februar 1868) die Sache völlig klar gestellt und die Richtigkeit der Angabe von Muspratt erwiesen hat.

Scheurer-Kestner berichtet daselbst, er habe im October 1856 mit dem Director Gundelach aus Mannheim auf einer Reise in Schottland die Tennant'sche Fabrik besucht. Daselbst habe ihnen Dunlop den mit Verdrängung der Laugen arbeitenden Auslaugungsapparat in derselben Gestalt wie heute in Function gezeigt und dabei angegeben, der Apparat sei schon seit mehr als zehn Jahren in Thätigkeit (nach Muspratt eben seit 1843); ferner sagte Dunlop aus, er habe den Apparat in Folge eines Rathes construiert, welchen ihm Gundelach selbst auf einer früheren Reise gegeben habe. Gundelach selbst aber theilte Scheurer-Kestner mit, daß die ursprüngliche Idee dazu von dem bekannten Physiker Professor Buff in Gießen ausgegangen sei, welcher schon einige Jahre früher in der Fabrik von Kestner zu Thann einige Versuche darüber gemacht habe, die freilich keine weitere Folge hatten; darauf gestützt, habe Gundelach Dunlop den betreffenden Rath gegeben. Nach diesem auf directen persönlichen Wahrnehmungen und Mittheilungen beruhenden Zeugniß von Scheurer-Kestner ist es nicht mehr zu bezweifeln, daß die jetzt allgemein übliche methodische Laugei zuerst von Buff vorgeschlagen und zuerst von Dunlop praktisch ausgeführt worden ist, wahrscheinlich viele Jahre, ehe Shanks, möglicherweise unabhängig davon (sollte er wirklich nie das Verfahren in St. Kollox gesehen oder davon gehört haben?) dieselbe in Lancashire einführte.

In einer Biographie von Shanks, die ein Ungenannter im Chemical Trade Journal 1890, 6, 189 veröffentlicht hat, wird meine obige (schon in der ersten Auflage dieses Werkes genau ebenso gegebene) Darstellung des Sachverhaltes als irrig bestritten, und Shanks als der wahre Erfinder des gewöhnlich nach ihm benannten Auslaugeverfahrens hingestellt. Es wird jedoch dafür absolut kein Beweis gegeben, als daß Gossage ihn für den Erfinder gehalten habe, und daß Shanks nicht der Mann gewesen sei, sich die Erfindung eines Anderen anzueignen. Das bedeutet jedoch wirklich gegenüber den documentarischen Beweisen, die Scheurer-Kestner anführt, einfach gar nichts. Es steht eben fest, daß Buff die Idee gefaßt und Dunlop sie ausgeführt hatte, viele Jahre bevor Shanks entweder ganz von selbst darauf kam oder nach unbestimmten Andeutungen, die er darüber empfangen haben mochte, die Sache in seiner eigenen Weise ausführte. Daß man in Lancashire diesen Apparat allgemein „Shank's vats“ nennt, ist doch wahrlich ebenso wenig ein Beweis dafür, daß er sie zuerst erfunden hat, als man sagen kann, daß Amerigo Vespucci Amerika entdeckt hat, weil es nach ihm benannt ist.

Es ist ungemein auffallend, daß der Buff=Dunlop'sche Apparat, welcher seit etwa 1860 in England wohl der allein übliche war, im Auslande sich so sehr langsam Bahn gebrochen hat. Zwar führte ihn Scheurer=Kestner bald nach seiner Rückkehr von England (1858) in Thann aus; aber die anderen französischen Fabrikanten folgten ihm nicht nach. In der letzten Auflage von Payen's *Précis de chimie industrielle* (von 1877) wird der Clément=Deformés'sche Apparat noch als der hauptsächlichste beschrieben und dem als Shanks'schen bezeichneten sind nur acht Zeilen gewidmet. In Belgien wurden nach Chandelon 1864 nur Clément'sche Apparate angewendet. In Deutschland führte Gundelach die Buff=Dunlop'sche Methode zu derselben Zeit wie Scheurer=Kestner (1858) in die Mannheimer Fabrik ein, hatte aber, wie es scheint, längere Zeit keinen Nachfolger darin; Schaffner führte die Methode 1865 in Auzig ein, und erst von jener Zeit ab gelangte sie in Deutschland und Oesterreich, aber auch nur allmählig, allgemeiner zur Einführung.

Nach Stohmann=Kerl's Chemie, 3. Aufl. (1877), 5, 356 solle man sich des Clément'schen Apparates noch vielfach bedienen. Nach meinen Erkundigungen war aber der letzte solche Apparat in Deutschland schon 1877, in Frankreich vermuthlich ebenfalls um diese Zeit, außer Betrieb gesetzt worden.

Die Buff=Dunlop'sche Laugerei behält von der Clément=Deformés'schen die Lagerung der Masse soweit möglich gerade unterhalb des Niveaus der Flüssigkeit bei, ebenso die methodische (übrigens schon viel ältere) Begegnung von frischer Masse mit fast ganz concentrirten Laugen, und von fast ausgelaugter Masse mit frischem Wasser, fügt aber noch ein Princip von entscheidender Wichtigkeit hinzu, nämlich dasjenige, die auszulaugende Masse an demselben Orte ruhen zu lassen, bis sie völlig erschöpft ist, und nur die Flüssigkeit in rationeller Weise circuliren zu lassen, so daß sie sich allmählig anreichert und in umgekehrter Ordnung mit der Koksoda in Berührung kommt. Dadurch, daß die Koksoda stets an einer und derselben Stelle liegen bleibt, bis sie völlig erschöpft ist, um dann erst hinausgeschafft und auf die Halbe gestürzt zu werden, bleibt ihre poröse Beschaffenheit viel länger erhalten, und selbst nachdem die Stücke längst ihre Form verloren haben und zu mehr oder weniger grobem Pulver zusammengefallen sind, setzt sich dieses doch nie so fest zusammen, als in den Clément=Deformés'schen Kästen, weil die Masse stets unterhalb der Flüssigkeit bleibt, und ein Theil ihres Gewichtes mithin stets von der letzteren getragen wird. Aus diesem Grunde kann man schon von vornherein mit einer viel geringeren Menge von Auslaugegefäßen und in kürzerer Zeit auslaugen, als früher, und vor allem erspart man ganz außerordentlich an Arbeit, wie dies ohne alle Erklärung deutlich ist. Ein Mann bei 30 und einer bei Nacht können das Product von fünf bis sechs Sodasäßen, d. h. 30 000 bis 36 000 kg Koksoda, auslaugen, allerdings abgesehen von dem Ein- und Ausfüllen der Masse, wofür man pro Ofen einen Mann rechnen kann. Ein anderer sehr wichtiger Vorzug davon, daß man die Koksoda nie von Flüssigkeit entblößt, ist der, daß die Oxydation des feuchten Schwefelcalciums zu Gyps durch den Luftsaurestoff verhindert wird, welche zu Verlusten an Soda führt.

Die Auslaugungskosten mit dem Clément'schen System beliefen sich 1864 nach Chandelon (*Monit. Scient.* 1864, p. 52) auf 5 Frs. für eine Tonne

Rohsoda, gegenüber 72 Cent. mit dem Shanks'schen System in England, bei höheren Arbeitslöhnen daselbst.

Das Princip der ruhenden Masse involvirte aber noch ein anderes. Es war nicht mehr möglich, die Bewegung der Flüssigkeit, wie bei allen früheren Laugereien, durch Niveaudifferenzen der Kästen zu erreichen; denn da bei ruhender Masse alle Kästen mit derselben frischen Masse gefüllt werden, so müssen die zu einem System gehörigen Kästen selbstverständlich in einer Horizontalebene aufgestellt sein, und es muß jeder einzelne Kasten alle Stadien der Laugerei durchlaufen, also als erster, mittlerer und letzter für den Eintritt des Wassers fungiren; es muß mithin ein eigentliches Circulationsystem bestehen. Dies könnte nun z. B. dadurch erreicht werden, daß die Flüssigkeit vom Boden des einen Gefäßes immer oben auf das nächste gepumpt wird; in der That bedient man sich in anderen Fällen, z. B. bei der nassen Kupferverhüttung, bei der Schützenbach'schen Rübenzuckerextraction u. für diesen Zweck der Injectoren, Kreispumpen u. dergl. In der Sodafabrikation dagegen, und seitdem auch in vielen anderen analogen Fällen, bewirkt man die Circulation der Flüssigkeit ohne alle mechanischen Hilfsmittel einfach durch den hydrostatischen Druck derselben. Merkwürdigerweise ist diese Sache, obwohl sie an sich außerordentlich einfach ist, in Hofmann's Report of the Juries, p. 23, irrthümlich erklärt. Es ist daselbst als bewegendes Princip für die Laugen der Umstand angeführt, daß sie bei ihrer Anreicherung ein immer höheres Volumgewicht bekommen, und daß eine bestimmte Schicht einer schwachen Lauge durch eine weniger hohe Schicht starker Lauge im Gleichgewicht erhalten wird. Es wird also im Ruhezustande eines Systemes von Auslaugekästen das Niveau desjenigen, in welchen frisches Wasser eingeflossen ist, am höchsten, und in denjenigen, welcher die ganz concentrirte Lauge enthält, am niedrigsten stehen. Es ist also allerdings gewissermaßen eine schiefe Ebene vorhanden; aber wenn es a. a. O. heißt, daß man diese als „working declivity“ benutze, und daß die Lauge darum weiter fließen könne, weil ihr Niveau in den stärkeren Kästen niedriger als in den schwächeren stehe, so ist dabei übersehen, daß sich die Sache genau umgekehrt verhält; trotz dieses äußerlich niedrigeren Niveaus kann, nach dem System der communicirenden Röhren, die Flüssigkeit aus dem stärkeren Schenkel nur dann ausfließen, wenn diejenige in dem schwächeren Schenkel noch höher steht, als der Differenz in ihrer relativen Dichtigkeit entspricht. Man könnte also bei horizontal aufgestellten, gleich hohen Gefäßen das Hofmann'sche Princip nur dazu benutzen, um die Flüssigkeit von dem stärkeren Gefäße nach dem schwächeren hin zu drücken, weil bei gleichem Höhenstande ein Druck von jenem nach diesem zu stattfindet. Da man ja aber das Umgekehrte braucht, nämlich einen Strom von dem schwächeren nach dem stärkeren Gefäße hin, und da in den Verbindungsrohren u. eine gewisse Reibung stattfindet, welche zu ihrer Ueberwindung ebenfalls einen entsprechenden Druck verlangt, so muß man die Gefäße entsprechend höher machen, und diejenigen Oeffnungen in ihnen, aus welchen die starke Lauge ausströmt, so niedrig legen, daß nicht nur dem Niveaunnterschiede zwischen Wasser und starker Lauge, sondern auch dem zur Ueberwindung der Reibung erforderlichen Druck Rechnung getragen wird. Der Niveaunnterschied zwischen der Höhe der Gefäße und der seitlichen Ausströmungs-

öffnung ist also das bewegende Princip, und wenn man ihn zu gering macht, oder wenn sich z. B. durch theilweise Verstopfung der Verbindungsrohren die Reibung vermehrt, so wird das „schwache“ Gefäß eher überfließen, als das „starke“ zu laufen anfängt. Dieses letztere läuft also nicht einfach darum, weil die Flüssigkeit in ihm niedriger steht als in dem schwachen, sondern weil in diesem ein gewisser Ueberdruck vorhanden ist, welcher durch einen größeren, als den durch die Verschiedenheit der Dichte der Lauge bedingten Niveauunterschied hervorgerufen wird.

In manchen Fällen läßt man die starke Lauge nicht seitlich abströmen, sondern durch den Bodenhahn; so findet man es fast auf allen publicirten Zeichnungen, und auch auf dem Continent gewöhnlich in der Praxis. Diese Einrichtung hat ebenfalls gar nichts mit der von Hofmann aufgestellten Erklärung zu thun, wie wohl ohne Weiteres deutlich sein wird; auch hier ist das Princip der communicirenden Röhren das einzig in Anwendung kommende. Sie hat aber den Nachtheil, daß man den Ausflußhahn mit dem Einflußhahn genau in Uebereinstimmung stellen, und dies bei jeder Umstellung des einen oder des anderen wiederholen muß, wenn nicht entweder das letzte Gefäß sich theilweise entleeren oder das erste überlaufen soll. Wenn dagegen, wie es in der folgenden Beschreibung bei *ff* angegeben ist, besondere, vom Boden ausgehende und oben seitlich ausmündende Abflußrohren vorhanden sind, so hat man es nur mit der Regulirung des Einlaufes in das erste („schwache“) Gefäß zu thun und gewinnt zugleich um so viel an Fall, als der Niveauunterschied zwischen dem Bodenhahn und dem seitlichen Ausfluß beträgt.

In Fig. 204 bis 206 ist ein System von Auslaugekästen, so wie sie wirklich in der Praxis gebraucht werden, im Maßstabe von 1 : 50 dargestellt. Fig. 204 ist eine Ansicht von oben, wobei in den drei ersten Kästen die Siebe weggenommen sind; Fig. 205 ein Aufriß von vorn; Fig. 206 ein Querschnitt. Es sind hier vier Kästen gezeichnet, eine Zahl, welche zwar als Minimum gelten muß, aber in der Praxis am meisten angetroffen wird; mehr als sechs Kästen findet man sehr selten zu einem System combinirt, außer bei der später zu erwähnenden Combination der Sodalaugerei mit der Mond'schen Schwefelregenerationsmethode. Gewöhnlich findet man, wie hier gezeichnet, nicht besondere Kästen, sondern zur Ersparung von Blech nur einen langen Kasten mit drei (bei sechs Kästen mit fünf) Scheidewänden. Die hier gezeichneten Kästen ($2,13 \times 2,13 \times 1,52$ m) fassen jeder etwa 20 bis höchstens 24 Brode, à 150 kg Sulfat, und da man von einer Beschickung derselben bis zur anderen 48 Stunden rechnen muß, so kann das betreffende System nur höchstens die Production von zwei Sodaöfen aufnehmen, wenn diese nach englischer Manier betrieben werden, also täglich 24 Brode à 150 kg Sulfat geben. In größeren Fabriken macht man die Kästen jetzt gewöhnlich viel größer; solche von $3,05 \times 3,05 \times 1,83$ m fassen 48 bis 50 Brode, und fünf derselben können demnach eben fünf Sodaöfen bedienen. Besser ist es freilich unbedingt, wenn man etwas Auslauge-raum übrig hat, und mit dem Ausräumen nicht zu eilen braucht; sonst kann man leicht in den Fall kommen, unvollständig ausgelaugten Rückstand zu bekommen.

Fig. 204.

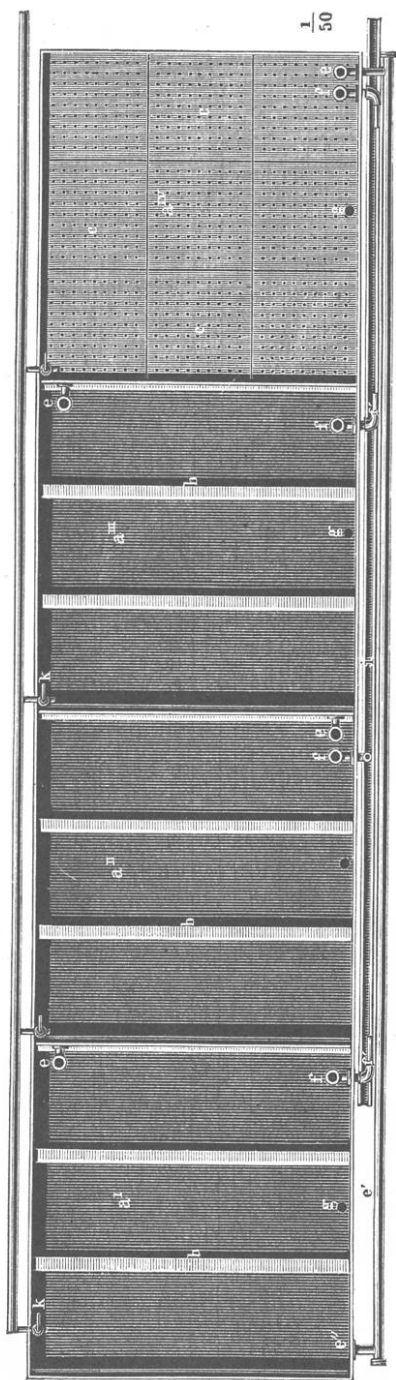
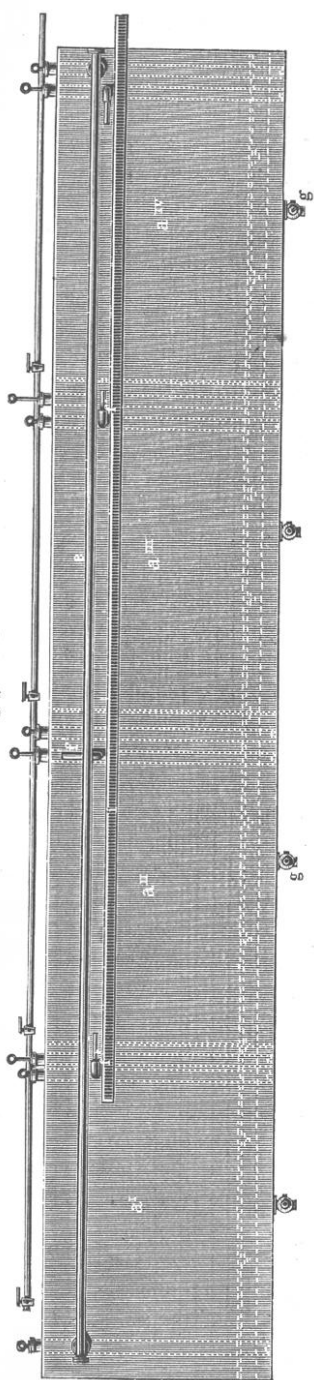


Fig. 205.



Sehr häufig werden die Auslaugekästen auf der Hüttensohle aufgestellt, theils ihres Gewichtes wegen, theils um das Heben der Kohlsoda zu ersparen, weil dieses viel mehr Arbeit als das Heben der Laugen macht. Zuweilen findet man sogar die Kästen in den Boden versenkt, wobei sie sich freilich im Winter gut warm halten. Eine höhere Aufstellung hat aber den großen Vortheil, daß man etwaige Lecke der Kästen gut entdecken kann, und daß man den Rückstand aus ihnen leichter fortschaffen kann. Man wird sich immer nach den speciellen Verhältnissen der Fabrik richten müssen. Jedenfalls sollte man die Kästen auf Mauerpfeiler von solcher Höhe stellen, daß man sie von Zeit zu Zeit auf Lecke untersuchen kann.

Die Einrichtung der Kästen ist folgende. Sie sind aus 8 bis 10 mm starkem Eisenblech gemacht, mit einem Rande von Winkleisen u. dgl. zur Ver-

Fig. 206.

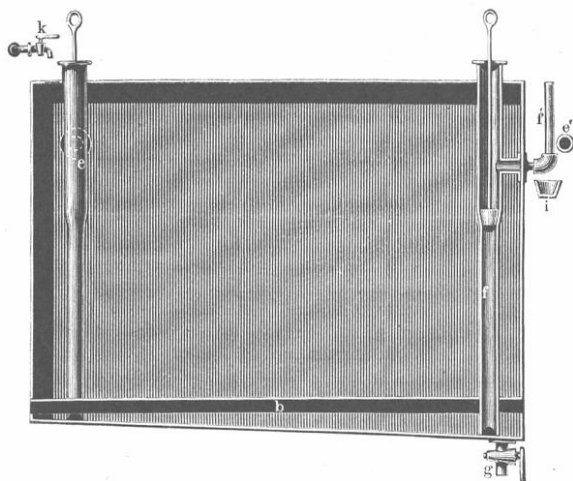
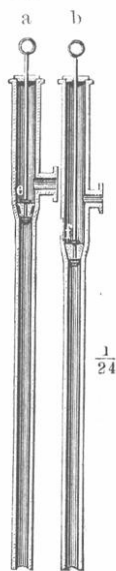


Fig. 207.



steifung; auch werden bei größeren Kästen, um das Ausbauchen der Wände zu verhindern, noch besondere Strebestangen angewendet, welche man mit ihren nach unten gebogenen Enden einfach in inwendig an den Seitenvänden angenietet. Diesen fallen zu lassen braucht. Unten sind in jedem Kasten die T-Eisen *bb* angenietet, deren oberer flacher Schenkel etwa 15 mm breit ist und an der Vorderseite 150 mm von dem Kastenboden absteht; diese dienen als Auflage für die den falschen Boden bildenden gelochten Bleche *cc*; wenn der Kastenboden nach vorn zu geneigt ist, so werden die T-Eisen, welche ganz horizontal liegen müssen, hinten nur etwa 75 mm von ihm abstehen. An den beiden Seiten dienen entsprechende Winkleisen ebenfalls als Auflage für die Siebplatten. Früher wendete man statt gelochter Bleche gußeiserne Platten an, hat diese aber wohl fast überall wieder abgeschafft, weil sie sehr schnell durch Brechen zu Grunde gehen, während

die Bleche sich vollkommen halten. Die Bleche werden der Größe des Kastens entsprechend geschnitten und dürfen nur so groß gemacht werden, daß sie sich leicht von einem Manne handhaben lassen, da man sie jedesmal beim Entleeren eines Kastens mit herausnehmen muß. Sie sind gewöhnlich 10 mm stark und enthalten Löcher von 6 mm Durchmesser, 75 bis 100 mm von Centrum zu Centrum entfernt.

Nicht zu billigen ist es, wenn man nicht den ganzen Boden der Gefäße mit einem Siebboden bedeckt, sondern, wie es manche englische Fabriken thun, ihn muldenförmig ausmauert und nur in der Mitte einen Canal, mit einer seitlichen Abzweigung zu der nächsten Uebersteigröhre darin läßt, der mit Siebplatten bedeckt ist. Man hat dann allerdings weniger Siebe nöthig und hat weniger Arbeit für die Bedeckung und Reinigung derselben; dafür kann aber das Aufsteigen der Lauge hier nie gleichmäßig geschehen, und es werden leicht Theile der Rohsoda schlecht ausgelaugt auf dem Boden liegen bleiben.

In jedem der Kästen sind zwei Uebersteigröhren angebracht (nicht eine, wie in allen früheren Abbildungen), von denen die eine für schwache Lauge, die andere zum Abfließen der starken Lauge dient. Die ersteren sind auf Fig. 204 mit *ee* bezeichnet und in Fig. 207 a in vergrößertem Maßstabe abgebildet; die letzteren sind mit *ff* bezeichnet und in Fig. 207 b besonders abgebildet. Sie unterscheiden sich, wie man sieht, dadurch, daß in den letzteren das Ventil tiefer steht. Es sind gußeiserne Röhren von etwa 100 mm Durchmesser im Lichten, oben etwas weiter; die Stelle, wo das engere in das weitere Rohr übergeht, ist conisch ausgebohrt, und an dieser Stelle verschleißt ein ebenfalls conisches Ventil *k* das Rohr; die Dichtung erfolgt entweder einfach dadurch, daß das Ventil genau der Bohrung des Sitzes entsprechend abgedreht und in den letzteren eingeschliffen ist, oder es ist rings um den Ventilsconus eine Nuth eingedreht, in welche getheertes Hanfgarn eingelegt wird; die erstere Dichtung ist vorzuziehen. Ueber dem Ventile hat das Rohr einen Seitenstutzen, welcher an eine Wand des Kastens, die entsprechend durchbohrt ist, aufgeschraubt ist.

Das ganze Rohr geht durch ein Loch in einer der Siebtafeln *c* hindurch und steht auf dem Boden des Kastens; durch Auszackung seines unteren Endes kann die Flüssigkeit in sein Inneres eintreten. Wenn nun bei den Röhren *ee* das Ventil *k* gehoben ist, so steht der Kasten (z. B. *a'*) in Communication mit *a''*, die Flüssigkeit muß aber immer vom Boden von *a'*, unter seinem falschen Boden weg, in dem Rohre *e* aufsteigen und ergießt sich dann erst oben in *a''*. Ebenso ist *a'* mit *a''* und *a'''* mit *a''''* verbunden; da aber jeder Kasten seinerzeit der erste, mittlere und letzte sein muß, so muß auch z. B. *a''''* als erster Kasten, *a'* als zweiter und *a''* als dritter dienen können, was dadurch bewirkt wird, daß der Seitenstutzen seines Uebersteigrohres *e* sich in das der Länge sämtlicher Kästen nach hinlaufende horizontale Rohr *e'* fortsetzt und bei *e''* wieder in *a* mündet. Auf diese Weise kann der Inhalt jedes Kastens sich in den anderen ergießen. Bei der angegebenen Tiefe der Kästen (1,52 m) muß das Centrum des Seitenstutzens von *ee* etwa 1,22 m über dem Boden der Kästen zu stehen kommen.

Die Function der Röhren *ff* ist folgende. Gesezt es sei z. B. *a'* der erste und *a'''* der letzte Kasten in der Serie, also frisches Wasser laufe in *a'* ein, so

wird, wenn der Kasten a''' sich gefüllt hat, die Lauge, welche in ihm noch durch ganz frische Nohsoda gelaufen ist, sich vollständig angereichert haben und stark genug zum Abfließen sein. Man hat schon vorher die Communication zwischen a''' und a^{iv} geschlossen, indem man das Ventil in e eingesteckt hat; jetzt tritt das Rohr f in Function, indem man sein Ventil aushebt, während in allen anderen Kästen die Ventile von f geschlossen bleiben. Die starke Lauge fließt nun durch den Seitenstutzen von f aus, dessen Centrum etwa 50 bis 75 mm tiefer als derjenige der Stutzen von e liegt. Sämmtliche Ausflußröhren f für starke Lauge sind an der Vorderwand der Kästen angebracht; in ihre äußere Mündung ist ein Stück 50 mm weites Gasrohr eingepaßt, vorn mit Schraubengewinde versehen, um welches sich ein Knie und daran sitzendes kurzes Rohrstück f' durch das Schraubengewinde leicht herumdrehen läßt. Wenn das Stück f' nach oben gerichtet ist, wie z. B. in a'' , so kann nichts ausfließen, selbst bei offenem Ventile; sobald man aber das Rohr f' horizontal oder noch tiefer neigt, so wird der Inhalt des Kastens bis zu dem Niveau des Seitenstutzens ausfließen, und wenn in a' frisches Wasser nachfließt, so wird eine entsprechende Menge von Lauge durch f' aus a''' continuirlich ausfließen müssen.

Manche Fabriken haben anstatt der drehbaren Kniee bei f' große Hähne; diese sind aber ganz unnöthig, verstopfen sich leicht durch Krystallisationen, und sind viel unbequemer, als die billige hier beschriebene Einrichtung. Man könnte sogar die Ventile k in den Röhren f ganz entbehren, da ja diese letzteren nur ausfließen, wenn man das Seitenrohr f' umlegt; die Ventile sind aber doch vorzuziehen, weil man dadurch einen sicheren Verschluß erhält und Krystallisationen in den nicht gebrauchten Röhren vermeidet.

In der Zeichnung sieht man eine oben offene Rinne i , welche gerade unter den Seitenröhren ff liegt, so daß diese sich in sie entleeren müssen; diese Rinne führt zu einem Brunnen, in welchem sich die starke Lauge sammelt, um von da aus aufgepumpt oder sonst weiter behandelt zu werden.

Statt dieser offenen Rinne, welcher man natürlich genügenden Fall nach der Brunnenseite geben muß, haben viele Fabriken ein zweites gußeisernes Verbindungsrohr, mit welchem sämmtliche Seitenstutzen von ff durch äußere Stutzen in Verbindung stehen, und welches schließlich auch in den Brunnen für Lauge mündet. Diese Einrichtung ist jedoch ganz zu verwerfen. Die Seitenröhren f' müssen dabei wegfallen; man kann die ausfließende Lauge nicht sehen (obwohl man von oben her durch f eine Probe davon nehmen kann); das verschlossene Rohr verstopft sich sehr leicht durch Krystallisation und hat gar keinen Zweck, da es hier nicht mehr darauf ankommt, dasselbe horizontal zu halten, und eine offene Rinne ist daher durchaus vorzuziehen. Auch das Rohr e' krystallisirt im Winter schon leicht zu, und wird daher am besten mit Stroh u. dergl. umwunden; wenn man Dampf in der Nähe hat, so führt man einen 13 bis 30 mm starken Zweig in einen der Endstutzen von e' ein, um bei Verstopfungen der Krystalle leicht schmelzen zu können.

Jeder der Kästen a' bis a^{iv} hat ferner am Boden einen Abflaßhahn g von etwa 75 mm Bohrung; es empfiehlt sich sehr, dem Boden nach dieser Richtung hin etwas Fall zu geben, um den Inhalt des Kastens völlig auslaufen lassen zu

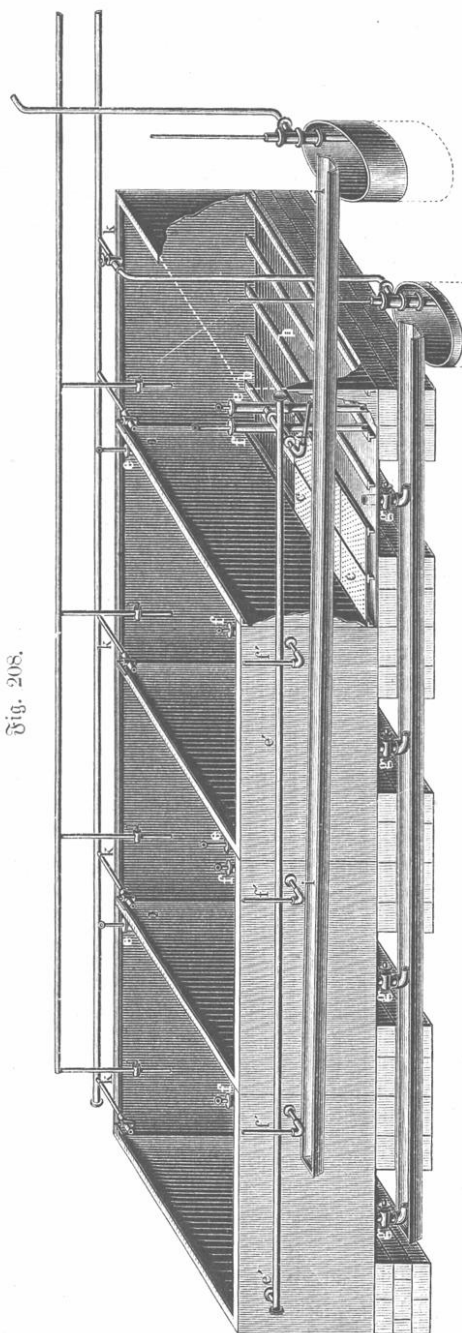


Fig. 208.

können, und bei Anwendung des Mond'schen

Schwefelregenerations-Verfahrens ist dieses sogar unbedingt nöthig, weil dabei abwechselnd Schwefel- laugen und Sodalaugen in demselben Kasten erzeugt werden.

Ueber den Kästen hin läuft eine Wasserleitung, welche in jeden derselben einen Zweig *K* abschickt; man kann auch leicht einen Zweig für je zwei Kästen benutzen, indem man ihn über der Scheidewand an- bringt und durch ein um- zulegendes angeschraubtes Rohr oder eine kleine Rinne das Wasser nach Belieben in einen oder den anderen Kasten leitet. Außer dieser Kaltwasserleitung muß ent- weder noch eine Heißwasser- oder eine Dampfleitung an- gebracht sein, je nach der Art des Erwärmens, welche man vorzieht; und eine dritte Leitung ist erforder- lich für die schwächste Lauge, welche bei Beendigung der Langerie auf dem erschöpf- ten Rückstande steht; doch kann dazu ein einziges Rohr dienen, von welchem durch eine Rinne oder ein Kaut- schukrohr die Flüssigkeit auf jeden beliebigen Kasten ge- leitet wird.

Statt des abgebildeten vollständig ausgerüsteten Auslaugungsapparates, wie er sich heutzutage wohl in den meisten Fabriken vor-

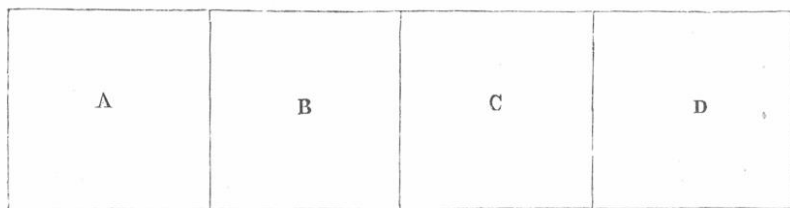
findet, hatten selbst größere Fabriken früher unvollkommenere Apparate, namentlich, was den falschen Boden betraf; z. B. hatten einige den Boden mit Ziegeln belegt, bis auf eine Längs- und Querrinne, welche mit Eisenplatten bedeckt waren (S. 506) u. dergl. Andere wieder hatten gar keinen falschen Boden, und nur um den Boden des in einer Ecke stehenden Ueberflußrohres ein Sieb, damit es sich nicht verstopfe. Daß dabei lange keine so regelmäßige Wirkung erzielt werden kann, wie mit einem vollständigen Doppelboden, liegt zu Tage.

An manchen Orten findet man die Auslaugekästen mit schlechten Wärmeleitern umgeben, was allerdings von Vortheil zu sein scheint.

Die Fig. 208 zeigt einen größeren, ganz vollständigen Auslaugungsapparat in isometrischer Projection mit theilweise weggenommenen Seitenwänden. Bei den hier gezeichneten Dimensionen kann jeder Kasten 50 Brode à 150 kg Sulfat aufnehmen. Die Buchstaben bezeichnen dieselben Theile wie in Fig. 204 bis 207.

Die Arbeit der Auslaugung wird auf folgende Weise ausgeführt. Zuerst wird der Doppelboden mit Schlacken aus der Feuerung der Sodasöfen in handgroßen Stücken bedeckt, welche von der Asche und den kleineren Körnern

Fig. 209.



durch ein großes Sieb befreit worden sind, und davon eine etwa 75 mm hohe Schicht gemacht; oben darauf streut man noch etwas feinere Schlackenstückchen, um die Oberfläche möglichst zu ebenen. Darauf wird nun die Nohsoda in großen und kleinen Brocken aus kleinen Eisenwagen (Hunden) gestürzt, bis der Kasten beinahe voll ist, und die Füllung mit großen Haken soweit geebnet, daß keine großen Stücke hervorstehen. Die Arbeiter tragen dabei auf den Handtellern starke Lederstücke, um sich vor den oft scharfkantigen Bruchstücken zu schützen. Man darf die Kästen nie zu weit füllen, damit die Nohsoda von der zuerst auf sie fließenden starken Lauge völlig bedeckt wird; einzelne herausragende Stücke muß man mit Haken sorgfältig hinunterziehen, damit nicht das feuchte Schwefelcalcium sich oxydire.

Gesetzt, in der Kastenreihe *ABCD*, Fig. 209, sei *D* der eben gefüllte Kasten. Es wird jetzt wahrscheinlich der Kasten *A* schon so weit abgearbeitet sein, daß die von ihm abfließende Flüssigkeit nur etwa $\frac{1}{3}$ B. ($0,3^{\circ}$ D.) zeigt. Man läßt dann diese ganz schwache Lauge durch den Bodenhahn nach einem dafür bestimmten Reservoir ablaufen, und pumpt sie sofort auf den Kasten *B* auf. In manchen Fabriken hält man dies nicht der Mühe werth, da diese schwache Flüssigkeit mehr Schwefelnatrium zc. enthält, als Natriumcarbonat, und läßt sie fortlaufen; dann beginnt man in *B* sofort mit reinem Wasser; wir werden unten

sehen, daß dies keineswegs richtig ist, da man den Schwefelgehalt später entfernen kann. Auch setzt man sich dann der Gefahr aus, daß die Arbeiter einmal die Ablauge stärker als nöthig weglassen lassen und großen Verlust herbeiführen, wovon nicht die Rede sein kann, wenn eben gar keine Ablauge fortläuft.

Davis (Chem. News 32, 187) giebt folgende Analyse einer solchen schwachen Ablauge von 1,005 specif. Gew.:

Natriumhydrat	2,640 g im Liter,
Natriumcarbonat	1,060 „ „ „
Natriumsulfid	2,960 „ „ „
Natriumthypo-sulfit	0,554 „ „ „
Natriumsulfat	0,284 „ „ „
Natriumchlorid	6,780 „ „ „
Natriumsilicat	0,100 „ „ „
Natriumaluminat	0,108 „ „ „
	14,216 g im Liter.

Jedenfalls läßt man schon mit der schwachen Lauge etwas warmes Wasser auf *B* laufen, so daß die Temperatur auf der Oberfläche im Sommer 32°, im Winter 37° wird; manche gehen bis 40° oder selbst 43°; aber dies ist zu hoch. Wenn man mit Dampf arbeitet, so erwärmt man den Kasten *B* gar nicht; auch geschieht dies dann nicht, wenn die Soda so frei wie nur irgend möglich von Natrium und Schwefelnatrium sein muß, also z. B. für Bleichereien.

Da nun der Kasten *B* schon von vornherein mit einer schwachen Lauge gefüllt ist, so wird diese durch das oben einfließende Wasser in das Ueberlaufrohr gedrängt, und zwar von oben nach unten, so daß gerade der stärkste, concentrirteste Theil der Lauge in dem Ueberlaufrohr aufsteigt und sich über den Kasten *C* ergießt. In diesem drängt er nun die schon schwerere Lauge ebenfalls durch das Umlaufrohr hinüber nach *D*, welches noch trockene Nohsoda enthält, sich aber allmählig mit Lauge füllen wird, welche bei ihrem Durchströmen durch die frische Nohsoda sich noch mehr verstärkt. Zugleich erwärmt sich die Flüssigkeit hier noch mehr, theils durch die noch heiß (freilich ja nicht glühend!) hineingekommene Nohsoda, theils durch die chemische Reaction bei der Hydratisirung des Natriumcarbonats; so weit noch Kalk vorhanden ist, durch dessen Hydratisirung und seine kautsticirende Wirkung auf die Soda. Die Temperatur der Lauge (gemessen an ihrem Ablauf) darf hier auf 58 bis 60° steigen; darüber hinaus zu gehen, ist gefährlich. Wenn nun der Kasten *D* sich bis zum Niveau des Abflußrohres (*f* in Fig. 206) gefüllt hat, so probirt man zunächst, ob die Lauge stark genug ist; gewöhnlich läßt man sie bei 27° B. (23° D.) ablaufen. Sollte sie noch nicht so stark sein, so öffnet man das Abflußventil noch nicht und wartet ein wenig, um der Lauge Zeit zu lassen, sich hinreichend zu verstärken; freilich wird man während dieser Zeit das Wasser absperrern müssen, damit es nicht überläuft. Gewöhnlich dauert dies nicht lange; bei fünf oder sechs Gefäßen, wo also vier oder fünf stets in wirklicher Arbeit sind, ist ein Stillstand zu diesem Zwecke überhaupt nicht nöthig.

Wenn die Lauge aber auf 27° B. ($= 23^{\circ}$ D.) gekommen ist, so bringe man sie durch fortwährendes Nachlaufen von Wasser im Kasten *B* zum Ueberfließen in *D*. Dabei wird sie zunächst stärker und kommt in der Regel auf 30 bis 31° B. $= 26,3$ bis $27,4^{\circ}$ D. (warm gemessen); stärker als 32° B. ($= 28,5^{\circ}$ D.) sollte man sie nie werden lassen, denn dies kann nur durch allzulanges Stehen der Soda erreicht werden, und Laugen von mehr als 33° B. ($= 29,7^{\circ}$ D.) sind stets reich an Schwefelnatrium und durch Schwefeleisennatrium dunkelgelb bis grün gefärbt. Je heller gelb ein Lauge ist, um so besser; ganz farblos werden sie freilich nicht leicht erhalten. Die Controle besteht also in Beobachtung der Farbe, der Grädigkeit, der Temperatur (s. oben) und selbstverständlich wenigstens einmal täglich in einer Analyse im Laboratorium.

Allmählig wird nun freilich die Lauge wieder schwächer, und wenn sie bei etwa 25° B. $= 21^{\circ}$ D. (manche gehen nur bis 27° B. $= 23^{\circ}$ D.) angekommen ist, so hört man auf, sie abfließen zu lassen. Inzwischen ist nun der feuchte Inhalt von *A* ausgeschaufelt, und dieser Kasten gründlich gereinigt, die Siebplatten entfernt und der Raum darunter mit einem Wasserstrahl ausgewaschen worden. Diese gründliche Reinlichkeit trägt viel zur Erhaltung von guten Laugen bei. Man hat darauf die Siebplatten wieder eingelegt, und den Kasten mit roher Soda gefüllt; er ist also schon bereit, wenn man im Kasten *D* mit der Grädigkeit soweit hinunter gekommen ist, daß man nicht mehr siedewürdige Lauge ablaufen lassen kann. Man schließt jetzt das Ablaufventil von *D*, und öffnet das Uebersteigventil (*e* in Fig. 204), so daß die Lauge jetzt nach *A* übertritt und dort genau so wirkt, wie sie es vorher in *D* gethan hatte. Mittlerweile wird auch die aus *B* nach *C* übersteigende Lauge zu schwach geworden, d. h. auf $1\frac{1}{2}^{\circ}$ B. ($0,3^{\circ}$ D.) gesunken sein; man schließt daher den Uebersteiger, macht *C* zum Frischwasser-Kasten und behandelt *B* genau so, wie man vorher *A* behandelt hatte.

Auf diese Weise wird also ein fortwährender Turnus hergestellt. Je regelmäßiger und continuirlicher die Flüssigkeiten laufen können, desto reiner und reicher werden sie auch; Stillstände sind also möglichst zu vermeiden. In den englischen Fabriken, wo man Sonntags stillsteht, sind die Montagslaugen fast regelmäßig schlechter.

Man hat also wesentlich nur auf folgende Punkte sein Augenmerk zu richten: 1. auf die richtige Temperatur des einlaufenden Wassers und der auslaufenden starken Lauge, 2. auf die richtige Stärke der letzteren; auf die mittleren Kästen kommt es gar nicht an, da diese sich von selbst nach dem Endkasten richten, und es ist daher eine Beschreibung der Arbeit mit mehr als vier Kästen ganz unnöthig; 3. auf die richtige Abwässerung und Erschöpfung der Rohsoda. Ueber die ersten Punkte ist schon früher gesprochen worden; aber der Sodarückstand muß noch besonders besprochen werden. Ein gut ausgelaugter Sodarückstand ist schon äußerlich so gut zu erkennen, daß die Analyse nur sehr selten ein abweichendes Resultat giebt. Er stellt eine gleichmäßige, weder schlammiige noch zu grobkörnige Masse von blaugrauer bis schwarzgrauer Farbe dar; es kommen nur ganz wenige Stückchen von mehr als Erbsengröße in ihm vor, die meisten Körner sind darunter. Auch die größeren Körner lassen sich leicht zerdrücken. Wenn aber in einem Sodarückstande gröbere, besonders harte Stücke vorkommen, von Haselnußgröße und

darüber, dann ist er schlecht ausgelaugt, und man erleidet einen bedeutenden Verlust an Soda. Die chemische Prüfung wird weiter unten in diesem Capitel beschrieben werden; vollständige Analysen folgen im 16. Capitel.

Ueber die Grenze, bis zu der man die Auslaugung treiben soll, herrscht Meinungsverschiedenheit. Während die Einen nur bis zu $\frac{1}{2}\%$, ja vielleicht nur bis zu 1% B. gehen und es sogar verschmähen, die nach dem Abstellen im Kasten verbleibenden und vor dem Ausräumen weglaufenden Laugen wieder aufzupumpen (wie dies oben vorgeschrieben ist), weil man dadurch schon zu viel Schwefel in die Lauge bringe, so verfahren Andere, und nach meiner Ansicht mit Recht, so, daß sie die Masse möglichst gut erschöpfen, bis die Laugen 0° zeigen, und den Schwefel dann durch gutes Drydiren und Carbonisiren (s. u.) wegschaffen. Da, wo man letztere Operationen überhaupt vornimmt, was doch heute in jeder gut geleiteten continentalen und der Mehrzahl der englischen Fabriken geschieht, wird das letztere Verfahren an den Kosten des Drydirens und Carbonisirens nichts Merkwürdiges ändern, dagegen ein besseres Ausbringen an Soda veranlassen.

Ein bis zur äußersten Grenze ausgewaschener Sodarückstand ist nicht mehr porös genug für das Mond'sche oder andere Schwefelregenerationsverfahren, sondern zu schlammig und dicht, kann aber doch wenigstens nach Mond behandelt werden, wenn man ihn einige Wochen oder Monate an der Luft liegen läßt (also das erste Stadium nach Schaffner vornimmt). Für das Chance-Verfahren (16. Capitel) könnte er natürlich nicht in dieser Weise vorbereitet werden.

Die Behandlung der Rohsoda aus rotirenden Oefen beim Auslaugen ist etwas verschieden von derjenigen der gewöhnlichen Rohsoda, weil hier warmes Wasser nicht ausreicht, um sie zu erschöpfen, trotz der absichtlich herbeigeführten Anwesenheit von Aeskalk, wie sie oben beschrieben worden ist. Man muß hier stets Dampf mit zu Hülfe nehmen, und thut dies in folgender Weise. In jedem Kasten befinden sich an zwei diagonal gegenüberstehenden Stellen Dampfrohre, welche von oben her kommen und nur etwa 45 bis 60 cm hineinragen, so daß sie nur wenig unter die Oberfläche der starken Lauge tauchen. Das frische Wasser wird hier im Sommer ganz kalt, im Winter nur mäßig (auf etwa 20°) erwärmt angewendet. Dagegen erhält man den letzten Kasten, in welchem die frische Rohsoda mit starker Lauge zusammenkommt, durch Einstömen von Dampf auf einer Temperatur von 60 bis selbst 65° ; dadurch schließen sich die harten Brode bei Einwirkung der warmen Lauge so weit auf, daß sie der weiteren Auslaugung gut zugänglich werden. Die Temperatur in dem dem letzten („starken“) Kasten vorangehenden Kasten wird durch gelegentliche Injection von Dampf, namentlich gerade vor dem Ueberströmen seines Inhaltes in den „starken“ Kasten, auf etwa 37 bis 40° gehalten.

Andere vorgeschlagene Auslaugungsapparate können hier mit großer Kürze behandelt werden, weil keiner derselben mit dem einfachen und billigen Apparate von Buff-Dunlop concurriren kann, welcher alles leistet, was auch complicirtere Apparate leisten können.

Der Apparat von Havrez (Bull. Soc. d'Encour. 1867, p. 485; Polyt. Journ. 186, 376; Wagner's Jahresh. f. 1868, S. 205), welcher für Auslaugung von Rohsoda, Holzasche, Farbhölzern etc. bestimmt ist, besteht aus cylinderförmigen

Trögen von $\frac{1}{2}$ bis 1 m Höhe auf 1 bis 3 m Durchmesser; in der Mitte haben sie als Achse eine Röhre, von welcher aus der Trog durch radiale Scheidewände in zwölf Sektoren getheilt ist, von denen je zwei zusammen arbeiten. Ein eigenthümlicher Hahn in der Centralröhre gestattet ein systematisches Wechseln der Circulation des Wassers, resp. der Lauge. Im Princip ist hier gar keine Verschiedenheit von dem Buff-Dunlop'schen Apparate, und für Arbeit in so großem Maßstabe, wie dem einer Sodafabrik, wird Jedermann den letzteren vorziehen.

Ein Auslaugearrnat von F. v. Schwind (Polyt. Journ. 148, 127) will ein continuirliches Nachgeben von auszulauendem Material ermöglichen. Er ist für Rohsoda an sich aus vielen Gründen nicht brauchbar, und leidet namentlich an dem großen Fehler, daß das frische Wasser unten eintreten und oben als gesättigte Lauge abfließen soll.

Ein anderer Apparat von H. Fischer (Polyt. Journ. 218, 485) ist wesentlich für Wollschweiß bestimmt. Er besteht aus vier in einem großen Ringe nach Art einer russischen Schaufel aufgehängten Bottichen, welche durch Maschinenkraft gedreht werden; für Soda ist auch dieser sicher nicht geeignet.

Analysen von Soda-Kohlungen und Salzrückständen aus denselben.

	Aus Stolberg. Procent	Aus Duisburg. Salz- rückstand	Aus einer englischen Fabrik. Salzrückstand		Englische Fabrik Gramm pro Liter. der Lauge	
	Mohr	Mohr	Brown		Davis	
Natriumcarbonat . . .	23,60 ¹⁾	71,250	68,91	65,51	209,500	204,326
„ hydrat . . .	—	24,500	14,43	16,07	44,800	52,740
„ chlorid . . .	0,50	1,850	3,97	3,86	19,597	23,412
„ sulfid . . .	0,13	0,235	1,31	1,54	4,485	3,822
„ sulfat . . .	—	0,102	2,23	2,13	1,323	0,979
„ hypofulfat . . .	0,30	0,369	Spur	Spur	1,580	1,774
„ sulfat . . .	0,23	— ²⁾	7,02	7,81	12,707	14,258
„ cyanür . . .	—	0,087	—	—	—	—
„ ferrocyanür . . .	—	—	—	—	0,133	0,416
„ sulfocyanür . . .	—	—	—	—	0,211	0,196
„ aluminat . . .	—	—	1,03	0,80	0,371	4,218
(Thonerde)	—	1,510	—	—	—	—
Natriumsilicat	—	—	1,02	1,23	5,961	3,774
(Kieselsäure)	—	0,163	—	—	—	—
Natriumphosphat . . .	—	—	—	—	Spuren	Spuren
„ fluorid	—	—	—	—	Spuren	Spuren
Schwefeleisen (gelöst) .	—	Spuren	—	—	0,074	0,042
Zn Säuren Unlösliches	—	—	0,81	0,97	—	—
	24,76	100,071	100,73	99,92	303,742	309,957

¹⁾ Einschließlich NaOH. — ²⁾ Hier muß ein Irrthum sein. Von Sulfat absolut freie Kohlungen sind nicht bekannt. Die Analyse ist aus dem Polyt. Journ. 154, 205. Totaler Salzgehalt 24,98 Proc. Volumgewicht der Lauge 1,25.

Zurisch (Chem. Ind. 1880, p. 441) giebt folgende Analysen von Rohsoda-laugen; ich gebe dieselben abgekürzt und mit den oben S. 487 erwähnten Ver-wahrungen wieder. Die Zahlen bedeuten Gramm im Liter.

	Revolver-Rohlaugen, altes Verfahren, von Muspratt's Fabrik, December 1879 bis März 1880.		
	Mittel	Maximum	Minimum
Gesamt-Na ₂ O	188,0	198,4	168,9
Na ₂ O als Na ₂ CO ₃	147,9	161,2	131,7
Na ₂ O als NaOH	40,0	47,7	37,2
Na ₂ CO ₃	252,9	275,6	225,2
NaOH	51,7	61,6	48,0
NaCl	10,7	15,5	6,3
Na ₂ SO ₄	2,8	3,8	1,9
Na ₂ SO ₃	0,3	0,5	0,1
Na ₂ S ₂ O ₃	1,3	2,1	1,0
Na ₂ S	4,1	5,0	2,9
Gesamt-S als Na ₂ SO ₄ berechnet . .	13,0	14,7	10,7
ditto gefunden	13,1	15,5	10,5
Na ₄ FeCy ₆	0,8	1,0	0,5
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	4,7	5,6	3,8

Aus derselben Quelle stammen folgende (ähnlich abgekürzte) Angaben über die Zusammensetzung der Laugen von Rohsoda verschiedener Herkunft, ausgedrückt in Procenten des Gesamt-Natron (Na₂O). Die Zahlen bedeuten die Mittel aus 16 bis 20 Tages-Analysen.

	Muspratt, Mactear- Revolver. Januar 1880	Muspratt, Handlauge. März 1880	Runcorn, Péchiney- Revolver. Septbr. 1879	Runcorn, Péchiney- Weldon-Revolver. April-Mai 1880
Mischung:				
Sulfat	100	100	87,9	100
Kalkstein	76	102,1	64,4	74,4
Kohle	38	52,1	34,8	41,9
Mactear's Kalk . .	8,3	—	—	—
Péchiney-Sulfat . .	—	—	12,2	11,6
Weldon-Kalkstein- pulver	—	—	7,3	7,0
Aschflein	10	—	—	—
Na ₂ O als NaOH . .	21,3	33,6	13,32	19,05
NaCl	5,9	7,3	?	?
Na ₂ SO ₄	1,7	6,0	4,14	3,63

	Muspratt, Mactear- Revolver. Januar 1880	Muspratt, Handlauge. März 1880	Huncorn, Béchiney- Revolver. Septbr. 1879	Huncorn, Béchiney- Weldon-Revolver. April-Mai 1880
Na_2SO_3	0,16	0,38	—	—
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,67	1,08	1,49	1,03
Na_2S	2,05	1,36	1,43	2,17
Gesammt- Na_2SO_4 berechnet	6,84	10,89	9,46	9,43
Gesammt- Na_2SO_4 gefunden	6,78	10,87	9,23	9,44
Na_4FeCy_6	0,36	0,15	0,22	0,22
$\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$.	2,37	2,73	?	?

Klären der Kohllauge.

Die Kohllauge, wie sie aus dem „starken“ Auslaungefaßen abströmt, ist jedenfalls noch zu trübe, um direct zum Versieden kommen zu können. Man läßt sie daher in besonderen Klärkästen vollständig absetzen, wobei sich zunächst aller mechanisch mit fortgeschwemmte Sodarückstand absetzt; daneben auch etwas Schwefeleisen, von der Zersetzung des Schwefeleisennatriums, und ein unlösliches Natrium-Aluminiumsilicat.

Davis (a. a. O.) giebt folgende Analysen eines (sorgfältig gewaschenen und im Wasserstoffstrome getrockneten) Abfases aus einem Klärkasten (a), zugleich mit der Analyse einer Kruste, wie sie sich in diesen Kästen und noch mehr in den Verdampfpfannen abscheidet (b).

	a	b
Kieselsäure	23,60	39,572
Thonerde	18,44	33,584
Natriumoxyd	13,12	20,776
Wasser	—	5,844
Schwefeleisen	5,84	—
Schwefelcalcium	38,00	—
	99,00	99,776

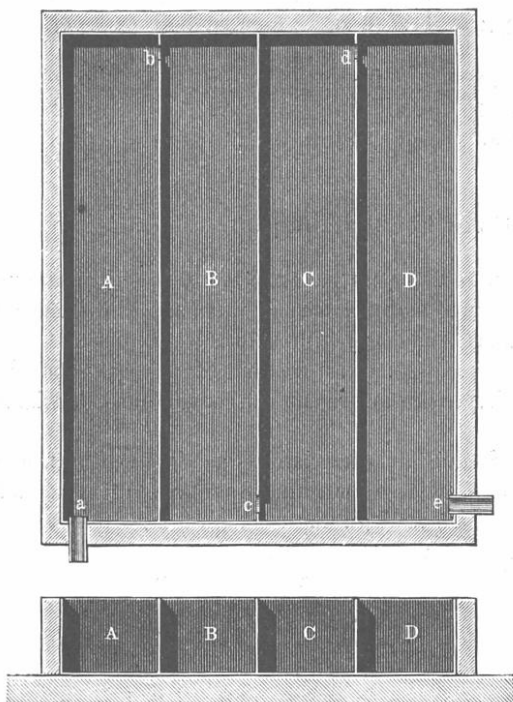
(Man vergleiche weiter unten auch Analysen der Abfäße aus carbonisirten Laugen.)

Man muß dafür sorgen, daß sich die Lauge in den Klärkästen nicht irgend erheblich abkühle, weil sonst ein großer Theil der Soda in Form von unreinen Krystallen ausfallen würde. Dies läßt sich z. B. dadurch erreichen, daß man die Klärkästen über dem Raume anbringt, wo die aus dem Sodaofen gezogenen Brode sich abkühlen, oder auch über den Verdampfpfannen. Oder man kann auch die Klärkästen bedecken, selbst zuwölben, und die von der Verdampfpfanne des Sodaofens abziehende Flamme über die Oberfläche der Kohllauge streichen

lassen; dabei gewinnt man zugleich die feinen beim Kochen in den Pfannen emporgeschleuderten und mit dem Zuge fortgeführten Tröpfchen von Lauge wieder.

Zedenfalls müssen die Klärkästen hinreichend groß sein, damit eine vollständige Klärung in ihnen stattfindet; je besser die Lauge geklärt ist, desto stärkere und auch weißere Soda giebt sie, indem sich das Schwefeleisennatrium allmählig zersetzt. Man hat entweder mehrere abwechselnd zum Füllen und Entleeren benutzte Kästen, oder man macht sie sehr lang und läßt die Kohlauge an einem

Fig. 210.



Ende einschießen, am anderen Ende langsam abfließen. Auch werden sie stets so hoch aufgestellt, daß man die Verdampfpfannen unmittelbar aus ihnen speisen kann, und wird deshalb die Lauge in den allermeisten Fällen in sie gepumpt werden müssen. Die Kohlauge fließt deshalb aus den Laugeeiskästen zunächst in einen, häufig gußeisernen, Brunnen, welcher nicht groß zu sein braucht, da die Pumpe in ihm fortwährend wirkt; diese, welche natürlich völlig aus Eisen, ohne alle Messingtheile, bestehen muß, ist gerade über dem Brunnen aufgestellt, so daß das durch Undichtheit des Kolbens u. Ueberfließende in ihn zurückfließt. Der Pumpenstiefel und das Steigrohr müssen jedes-

mal nach dem Gebrauche entleert werden, damit sie nicht vollkrystallisiren. Eine solche Pumpe ist in Fig. 189, S. 440 gezeigt.

Sehr zweckmäßig werden die Klärkästen in der Art ausgeführt, daß mehrere derselben in der in Fig. 210 versinnlichten Art mit einander verbunden sind. Die trübe Lauge fließt in den Kasten A an einer Schmalseite bei a oben ein, tritt bei b an der anderen Schmalseite durch einen Ueberlauf oben in den Kasten B, aus diesem ebenso nach C ein und an dessen entgegengesetzter Seite bei c in einen vierten Kasten, oder, wenn sie schon genügend geklärt ist, in die Verdampfpfanne, sei es (bei genügendem Falle) direct oder vermittelt eines Brunnens und einer Pumpe. In Folge der großen Verlangsamung des Stromes in dem langen Kasten A werden sich die suspendirten Theilchen schon in diesem größtentheils absetzen, ehe die Lauge nach b gelangt und dort überfließt, und dieser Vorgang

wird sich in *B* und *C* fortsetzen und beendigen. Die Lauge muß immer oben ein- und ausfließen; jedes Aufrühren derselben und jede Erschütterung der Kästen muß vermieden werden. Der erste Kasten *A* muß ziemlich oft, die folgenden müssen nur in längeren Zwischenräumen von Schlamm gereinigt werden. Zu diesem Zwecke wird der erste Kasten zuweilen gleich doppelt angelegt. Die Kästen müssen durch Umgehung mit Holz oder Mauerwerk, am besten mit einem Lustraume zwischen diesem und dem Eisen, oder auf irgend einem anderen Wege möglichst vor Wärmeausstrahlung geschützt werden, damit die Lauge heiß bleibt und nicht etwa gar schon hier zum Krystallisiren kommt. Auch werden dadurch der Abklärung schädliche Strömungen verhütet.

Nach dem Carbonisiren (s. u.) muß ebenfalls eine Klärung stattfinden, wozu man sich ganz derselben Apparate wie für die erste Klärung bedient. Beide Operationen auf einmal zu vollziehen, d. h. die erste Klärung fortzulassen, geht nicht an, da man sonst dem Carbonisiren unnöthigerweise die Arbeit einer Zersetzung des suspendirten Schwefelcalciums aufbürden würde.

Selbstverständlich kann man statt der oben beschriebenen auch andere Klär- oder Decantirverfahren und Apparate anwenden, wie solche z. B. bei der Ammonialsoda beschrieben werden; auch könnte man statt dessen die Laugen in beliebiger Weise filtriren. Es ist jedoch in diesem Falle üblich, die beschriebenen einfachen Apparate zu verwenden, die für den vorliegenden Zweck vollkommen ausreichen.

Reinigung der Kohllauge.

Einer der unangenehmsten Bestandtheile der Sodakohllauge ist das Eisen, welches darin in verschiedenen Formen auftritt, und der Soda eine gelbe oder röthliche Farbe mittheilt. Wenn man das Eisen völlig aus den Kohllaugen entfernt, so kann man aus denselben direct Krystallsoda und ganz weiße calcinirte Soda machen, wozu man sonst den kostspieligen Weg des Eindampfens und Wiederauflösens der „ordinären“ (Secunda) calcinirten Soda wählen muß. Durch außerordentlich gute Schmelzen, langes Absetzen und gründliches Carbonisiren hatten allerdings schon früher einzelne Fabriken es erreicht, aus den Kohllaugen direct Krystallsoda zu machen; doch sollen die Krystalle dabei immer weich und schwer verkäuflich gewesen sein. Eine bedeutend größere Zahl von Fabriken begnügte sich damit, wenigstens eine weiße calcinirte Soda herzustellen, was durch gründliches Carbonisiren, mit oder ohne Drydiren (s. u.), meist gelingt. Seit Einführung der rotirenden Sodaöfen ist dies aber schwerer geworden; wie es scheint, wesentlich in Folge der stärkeren Bildung von Cyanverbindungen, durch die mehr Eisen namentlich in Form von Ferrocyannatrium in Lösung kommt, dem durch Carbonisiren und Drydiren nicht beizukommen ist; daher mußten andere Wege eingeschlagen werden. Gleichzeitig wurde man auch auf die früher ganz vernachlässigten Verunreinigungen mit Thonerde und Kieselsäure aufmerksam.

Die wichtigste Verunreinigung der Kohllaugen, das Eisen, findet sich darin als Schwefeleisennatrium und als Ferrocyannatrium vor, nach Hurter auch als kohlensaures Eisenoxydul in Laugen, die zuerst durch Drydation oder Zinkoxyd u. von Schwefelnatrium befreit und dann mit Kohlsäure behandelt worden

sind (Polyt. Journ. 239, 56). Schon wenige Tausendstel Procent Eisen können die Soda färben, und zwar um so mehr, je reiner, besonders kieseläurefreier, die Soda ist.

Das meiste Eisen ist vorhanden als Schwefeleisennatrium, eine Verbindung, welche schon öfter untersucht worden ist, namentlich von Berthier (Ann. Chim. Phys. 31, 170); Stromeyer (Ann. Chem. Pharm. 107, 333); Maumené (Compt. rend. 61, 846; Bull. Soc. Chim. 5, 248); E. Kopp (Bull. Soc. Chim. 5, 207); Schneider (Pogg. Ann. 138, 302). Eine wesentlich den Einfluß dieser Verbindung in der Sodarohtlauge behandelnde Arbeit rührt von Kolb her (Ann. Chim. Phys. 10, 106; Wagner's Jahreshb. f. 1867, S. 182). Metallisches Eisen wird nach ihm nicht durch kauftisches oder kohlen-saures Natron oder Schwefelnatrium (?) angegriffen, ebensowenig Eisenoxyd oder Eisenmono-sulfuret durch kauftisches oder kohlen-saures Natron (?), dagegen geben die beiden letzteren mit Schwefelnatrium ein Schwefeleisen-Schwefelnatrium, das Eisenoxyd daneben noch Aegnatron. Dieses Sulfosalz ist an sich schwarz, bleibt aber in Lauge von Aegnatron und Natriumcarbonat lange aufgelöst oder suspendirt und färbt sie je nach der Concentration grün oder braun, wozu schon einige Millionstel davon ausreichen. Eine Lösung von 0,016 g FeS mit 0,090 g Na₂S in 100 ccm Wasser erscheint schwarzgrün, in 4 Liter Wasser flaschengrün, in 8 Liter bläßgrün und noch in 16 Liter ist sie deutlich gefärbt. Seine Löslichkeit (scheinbare oder wirkliche) ist viel größer in concentrirten als in verdünnten Lauge; beim Verdünnen der ersteren setzt sich sofort ein Theil davon als schwarzer Niederschlag ab. Auch ist es löslicher in der Hitze; heiße, gelbbraun gefärbte, klare Lösungen werden beim Erkalten trübe und setzen langsam einen schwarzen Niederschlag ab. Auch Kochsalz, Natriumsulfat oder Ammoniumsalze scheiden das Sulfosalz unter Entfärbung der Flüssigkeit ab; daher sind Kochsalzreiche Lauge meist wenig gefärbt.

Obwohl für sich schwarz, ertheilt das Sulfosalz weißen Salzen eine gelbe oder rothe Färbung, wenn es in ihnen fein vertheilt ist; 1 g davon reicht hin, um 100 g völlig weißes Sodasalz gelb, 5 g um es ziegel- oder purpurroth zu färben. Zuweilen giebt eine damit gefärbte Lauge beim Austrocknen und Calciniren des Rückstandes ein weißes Salz, welches sich aber beim Liegen an feuchter Luft wieder färbt. Eisenhaltige Soda kommt auch oft weiß aus dem Calcinirofen, färbt sich aber allmählig beim Erkalten an der Luft. (Man bemerkt dies namentlich an der Oberfläche der Haufen.) Für sich längere Zeit der feuchten Luft ausgesetzt, wird das Salz nach und nach schmutzig-grün und zuletzt ockerfarbig; es bildet sich dabei Natriumthiosulfat und Eisenhydroxyd.

Nach Scheurer-Kestner (Bull. Soc. Chim. 36, 48) wird, trotz Kolb's gegenheiliger Behauptung, auch metallisches Eisen direct von Schwefelnatrium angegriffen, wenigstens bei Temperaturen über 75°.

Aus den „rothen“ Schmelzen (S. 475) geht natürlich, wegen deren hohen Schwefelgehaltes, beim Auslaugen auch eine große Menge von Eisen in Lösung, was man schon an der schmutzig-grünen Farbe der Lauge sieht. Aber auch die besten Rohlauge sind nie frei von Schwefelnatrium, und in Folge davon unvermeidlicherweise von Eisen. Wenn man sie keinem Reinigungsverfahren unterwirft; und vielmehr direct eindampft und calcinirt, so geben sie durch das dabei aus den

Eisenverbindungen entstehende Eisenoxyd eine mißfarbige, gelbe Soda, die als „Secunda-Soda“ allerdings früher in sehr großen Mengen im Handel war und sogar das Hauptproduct der Fabriken bei Newcastle ausmachte, aber in neuerer Zeit, namentlich seitdem die Abnehmer durch die Ammoniak-Soda an ein schöneres Product gewöhnt worden sind, viel schwerer als früher verkäuflich ist. Die Fabriken in Lancashire hatten sich schon früher mehr auf weiße Soda gelegt, die natürlich immer besser als die Secunda (yellow carbonate oder ordinary soda-ash) bezahlt wurde.

In Frankreich hatte man es gelernt, den Eisengehalt der Soda dadurch zu verdecken, daß man die Calcinirung der Soda bei zu niedriger Temperatur vornahm, als daß das zunächst aus dem Schwefeleisen entstehende Ferrisulfat sich in Eisenoxyd hätte umwandeln können. Wir werden dieses „kaustische Sodasalz“ im nächsten Capitel kennen lernen. Die Käufer der anderen Nationen begnügen sich aber nirgends mit einer solchen Waare, die natürlich auch in Frankreich nicht allgemein verwendet wird.

In sämmtlichen deutschen, in der Mehrzahl der englischen und einigen französischen Fabriken ist es mithin üblich, die Sodalangen vor der weiteren Behandlung von Eisen möglichst zu befreien, womit in der Regel zugleich auch andere Verunreinigungen entfernt werden. Soweit das Eisen als Schwefelnatrium vorkommt, gelingt dessen Entfernung, sobald man das Schwefelnatrium, durch dessen Wirkung das Schwefeleisen (als Sulfosalz) allein gelöst bleiben kann, auf diesem oder jenem Wege entfernt. Das Schwefeleisen fällt dann als Niederschlag aus, mit oder ohne eigene Veränderung, und kann durch Klären oder allenfalls durch Filtriren beseitigt werden.

Die Zerstörung des Schwefelnatriums kann auf sehr verschiedenen Wegen geschehen, hauptsächlich durch Carbonisiren und durch Drydiren, bisweilen durch eine Verbindung verschiedener Methoden; ferner durch Ausfällen mit Metalloxyden (oder Metallen, die sich in der kaustischen Lauge auflösen). Diejenigen Methoden, die auf Drydation oder auf Ausfällung durch Metalloxyde beruhen, werden regelmäßig dann angewendet, wenn das in den Kohllaugen vorhandene Natrium keinen Schaden thut, vielmehr nützlich ist, also bei der Fabrication von kaustischer Soda; doch werden sie auch öfters zusammen mit dem Carbonisiren, d. h. der Methode angewendet, bei der das Schwefelnatrium durch Behandlung mit Kohlenensäure zersetzt wird, wobei dann gleichzeitig das in weit größerer Menge vorhandene Natrium, sowie auch (wenn auch nicht vollständig) das Natriumsilicat und Natriumaluminat in Natriumcarbonat übergeht, also eine gründliche Reinigung der Lauge erzielt wird. Wir beschreiben zunächst diese Methode.

Carbonisiren der Kohllauge.

Dies kann principiell auf verschiedenen Wegen geschehen, die auch von Erfindern wohl sämmtlich eingeschlagen worden sind, von denen aber nur die Behandlung mit gasförmiger Kohlenensäure Erfolg gehabt hat.

Von anderen Methoden sind folgende veröffentlicht worden.

Margueritte schlug Ammoniumcarbonat vor, dessen Preis schon seine Anwendung verhindern würde. Eher könnte man an Natriumbicarbonat denken, das sich zwar in der Kälte nur ganz unvollständig mit Schwefelnatrium umsetzt, beim Kochen aber doch die Reaction: $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaHCO}_3 = \text{H}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ herbeiführen wird; doch ist dies zu langsam, und ohne gleichzeitige Zufuhr von Kohlensäure zu theuer, da ja erst alles Nagnatron mit dem Bicarbonat in Reaction treten wird. Das Natriumbicarbonat ist in der That mehrfach zur Entschwefelung der Sodalangen vorgeschlagen worden, hat aber anscheinend keinen praktischen Erfolg gehabt.

Der Annahme, daß man durch Bicarbonat nicht „carbonisiren“, d. h. die Schwefelverbindungen nicht wegchaffen könne (was z. B. Hurter als unmöglich hinstellt), steht allerdings die bestimmte Behauptung Pfeiffer's (Kali-Industrie, S. 431) entgegen, wonach er 1874 in der von Ortlieb geleiteten Fabrik zu Croix die Roh-Potashlängen in dieser Weise behandeln und sie ganz von Schwefeleisen befreien sah. Vielleicht verringert ein Zusatz von Bicarbonat nur die ohnehin unsichere Löslichkeit des Schwefeleisenskalis, oder bringt das fein suspendirte zur schnelleren Ausscheidung. In der That scheint es, als ob das Schwefeleisennatrium schon durch sehr langes Stehen der Lauge zur Abscheidung und Sedimentirung gelangte, wobei man freilich wieder annehmen kann, daß eben eine allmälige Carbonisirung und Drydation des Schwefelnatriums durch die längere Berührung mit atmosphärischer Luft eingetreten ist. Denkbar wäre es ferner, daß das Bicarbonat nur wie Natriumsulfat oder Chlornatrium wirkt, die an sich die Löslichkeit (bzw. Suspension) des Schwefeleisennatriums beschränken und bei größerer Menge aufheben.

Beringer (Polyt. Journ. 104, 286) schlug im Jahre 1847 statt des von ihm für unvortheilhaft gehaltenen Einleitens von Kohlensäuregas (wobei er übrigens mit Bestimmtheit darauf hinweist, daß nur von Kalkofen-Kohlensäure die Rede sein könne) vor, die eingetrockneten Mutterlängen unter Zusatz von Kohle mit Wasserdampf und Kohlensäure zu behandeln. Man könne dies auch direct auf Natriumsulfat anwenden, und somit eine eigentliche Sodafabrikation darauf gründen; doch hält Beringer dies für kaum durchführbar, worin ihm Liebig in seinem Jahresbericht für 1847/48, S. 1052, beistimmt. Bemerkenswerth ist es, daß Beringer schon hervorhebt, daß die vollständige Zerlegung von Schwefelnatriumlösung durch Kohlensäure schwer halte; ein Atom (d. i. ein Molekel CO_2 auf 1 Mol. Na_2S) genüge dazu keinesfalls. Dies ist namentlich zu beachten gegenüber den Vorschlägen, wonach Na_2S mit 2NaHCO_3 in wässriger Lösung zu H_2S und $2\text{Na}_2\text{CO}_3$ zerlegt werden solle, worauf Wilson (Engl. Pat. vom 25. Februar 1840), neben dem Vorschlage zur Carbonisirung von Sodarohlängen, sogar ein besonderes Sodaverfahren gegründet hatte, obwohl dies ganz unausführbar ist. (Allerdings fügt Wilson auch noch den Vorschlag hinzu, die Schwefelnatriumlösung in einem Flammofen auf Natriumbicarbonat einwirken zu lassen, was aber schwerlich zum Ziele führen wird und jedenfalls nicht mehr hierher gehört).

In der Praxis wird stets mit Kohlensäuregas carbonisirt, und zwar der Billigkeit wegen stets mit unreinen Gasen, wie sie als kostenloses Nebenproduct

erhalten werden, hauptsächlich mit Kalkofengasen oder auch mit Feuergasen, bei welchen letzteren neben der Kohlensäure auch der stets reichlich vorhandene Sauerstoff mit zur Wirkung kommt. Allerdings enthalten dafür die Feuergase der chemischen Fabriken, wie sie gewöhnlich zur Anwendung kommen, oft nur 5 Proc. und wohl sehr selten über 10 Proc. Kohlensäure, während gewöhnliche Kalkofengase 20 bis 25 Proc. davon enthalten, ganz abgesehen von den noch reicheren Gasen (28 bis 30 Proc.), wie man sie bei ganz sorgfältiger Arbeit erhält und namentlich im Ammoniakfoda-Verfahren und für die Schwefelregeneration anwendet. Es ist demnach durchaus zu billigen, daß viele chemische Fabriken zu diesem Zwecke besondere Kalköfen anlegen, deren Product sie ja leicht innerhalb oder außerhalb der Fabrik verwerthen können, um reichere, gleichmäßiger zusammengesetzte Gase zu erhalten und dadurch an Pump-Kosten zu sparen.

Weitaus am reinlichsten und in Bezug auf die Pump-Kosten am vorteilhaftesten wäre natürlich reine Kohlensäure, durch Salzsäure aus Kalkstein entwickelt. In den allermeisten Fällen verbietet sich aber dies wegen des Preises der Säure, und selbst der Kalkstein kommt schon zu theuer, da er ja nicht in verwertbaren Aesthalt, sondern in eine werthlose Lauge von Chlorcalcium übergeht. Wo man bei der Sulfatfabrikation eine große Menge von verdünnter, sonst gar nicht zu verwertender Salzsäure erhält, wie dies früher oft genug vorkam (heute aber wohl nur ganz ausnahmsweise noch vorkommen wird, da solche Fabriken jetzt kaum mehr concurrenzfähig sein werden), da mag wohl, wenn auch Kalkstein äußerst billig ist, auf solchem Wege erzeugte Kohlensäure noch in Frage kommen können. Auf Reinigungsmethoden für unreine Kohlensäure gehen wir hier noch nicht ein, da solche Methoden jedenfalls für den vorliegenden Zweck nie angewendet werden.

Goffage patentirte (Engl. Pat. Nr. 8973, 27. Mai 1841) sowohl die directe Carbonisirung von zerkleinerter Kohnoda auf Hürden, als auch vorzugsweise von Sodakohlauge, die man in mit Kieseln gefüllten Apparaten herunterlaufen läßt, während Kohlensäuregas durchstreicht. Ein solcher Apparat gleicht im Principe ganz einem Koksthurm, besteht aber aus anderem Materiale, nämlich fast immer aus einem eisernen Cylinder, 1 bis 3 m im Durchmesser und 5 bis 10 m hoch, mit einer Füllung aus Kieseln, Thonscherben oder anderem zur Vertheilung der Lauge und des Gases dienenden Materiale, welches zur Ansetzung von Krusten weniger Veranlassung als Koks bietet. Der letztere kann sich auch bei Störungen des Betriebes entzünden, wenn man mit Feuergasen carbonisirt.

Die Krustenbildung ist überhaupt die hier hauptsächlich auftretende Schwierigkeit; wir werden unten sehen, woraus diese Krusten bestehen, die leicht zu einer Verstopfung des Thurmes führen können. Um sie weniger schädlich zu machen, greift man zuweilen zu theureren Ausfüllungs-Materialien, wie thönernen Cylindern oder Töpfen, was aber nur sehr wenig Abhülfe gewährt, da eine Verstopfung auch hier bald eintritt und nicht einmal leicht durch Ausdämpfen, sondern oft nur durch Ausräumen des Thurmes zu beseitigen ist.

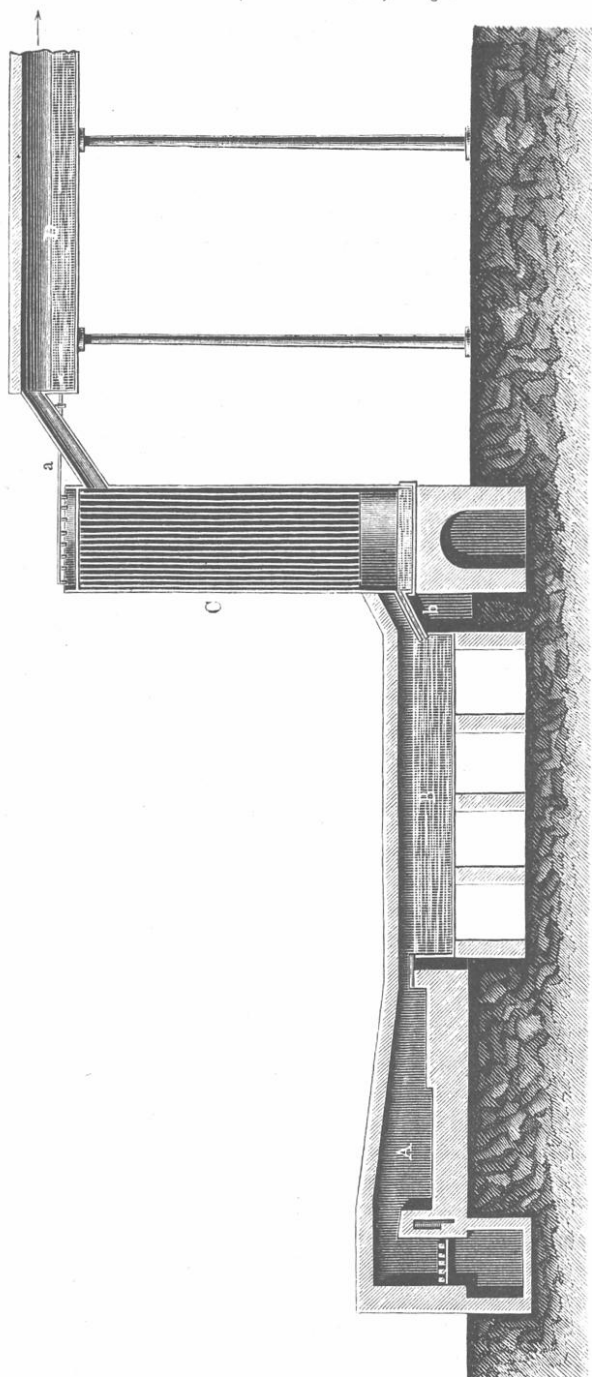
Eine andere Form, welche man dem Thurme geben könnte, wäre die, in seinem Innern eine größere Anzahl von horizontalen oder wenig geneigten Eisenplatten anzubringen, welche abwechselnd an einer und an der anderen Seite einen

hinreichend weiten Raum zum Passiren der Feuergase übrig lassen, so daß diese in Schlangenwindungen hinauf steigen müssen, und dabei der in dünnen Schichten hinunterfließenden Lauge begegnen. Dieser Apparat ist von Gossage als Concentrationsapparat empfohlen worden; er hat als solcher den Nachtheil, daß das sich ausscheidende Salz sich auf den Platten ablagert und schwer zu entfernen ist, und man also gar nicht so weit gehen darf, bis dies eintritt. Dies würde bei seiner Anwendung hinter den Concentrationspfannen, also mit verhältnißmäßig wenig heißen Gasen, nicht leicht eintreten, und auch der Vorwurf der Behinderung des Zuges trifft hier viel weniger zu, aber die Verührung zwischen der Flüssigkeit und den Feuergasen ist eine zu wenig innige, und die oxydirende und carbonisirende Wirkung daher zu langsam. Immerhin würden die Niederschläge von Schwefel-eisen und Aluminiumsilicat (S. 525) öfters eine, nicht ganz leichte, Reinigung erfordern.

Bei weitem der vollkommenste Apparat für diesen Zweck ist der von Albert Ungerer in Simmering bei Wien erfundene und in allen constructiven Einzelheiten auf das sinnreichste ausgebildete Apparat, welcher allerdings von dem Erfinder zunächst nur zum Concentriren von Flüssigkeiten durch heiße Luft bestimmt ist, aber sich daneben auch zum Oxydiren und Carbonisiren sehr gut eignen muß; als Concentrationsapparat hat sich derselbe im Großen bewährt und es muß seine Wirkung als Carbonisirungsapparat dem entsprechen. Er besteht aus einem eisernen oder gemauerten und mit dünnem Eisenblech gefütterten Thurme, dessen Decke aus einer Eisenpfanne mit siebartig durchlöchertem Boden besteht. Von dieser hängt eine große Anzahl (mehrere hundert) Drahtseile herunter, welche durch eine unten angebrachte Spannvorrichtung vertical erhalten werden. In diesem Thurme steigen die Feuergase auf; die Flüssigkeit fließt an den Drahtseilen herab, und zwar in spiraligen Streifen, folgend der Drehung des Seiles, und wird dadurch der Wirkung der Gase mit ganz außerordentlich vervielfachter Oberfläche ausgesetzt; die verdampfende, oxydirende und carbonisirende Wirkung der Gase wird dadurch auf das Äußerste ausgenutzt, ohne daß doch der Zug merklich behindert wird, wenn der Thurm hinreichend weit ist, da ja die Gase nur vertical aufsteigen. Selbst Salzausscheidungen schaden hier gar nicht, weil man sie ganz einfach durch Schütteln der Seile zum Herabfallen bringen kann. Statt der Seile kann man übrigens auch Ketten anbringen, wie man sie ebenfalls sehr billig von solchen Orten haben kann, wo sie wegen Unzuverlässigkeit für Hebungs Zwecke aus-rangirt werden müssen; bei diesen kann man auch eine Spannvorrichtung entbehren. Dieser Apparat ist im Zusammenhang mit einem Sodaofen, einer Abdampfpfanne u. s. w. in Fig. 211 bei C gezeigt.

Die Carbonisirung durch Feuergase läßt sich in rationeller Weise mit der Concentration verbinden; freilich wird dabei die Soda gewöhnlich nicht ganz so rein und weiß, als bei Anwendung von reinen Gasen, welche von Flugasche und Ruß völlig frei sind. Man bringt dann hinter der Concentrationspfanne, welche für diesen Zweck eine mit Ober- oder Unterfeuer betriebene sein kann, einen Thurm an, in welchem die Sodarohlauge aus den Klärkästen herabfließen muß, und von da direct in die Pfanne läuft. Man kann auch sehr leicht mehrere Pfannen in einen größeren Thurm gehen lassen. Die Feuergase, welche (zuerst aus dem

Fig. 211.



Sodaschmelzofen kommend) von den Pfannen abgehen, werden durch den Thurm hinaufgeführt, und oben aus diesem in den Schornstein abgeleitet; am rationellsten wäre es, wenn man dies durch einen horizontalen Canal thäte, welcher unten aus Eisen besteht (z. B. ein alter, halb durchgeschnittener Dampfkessel) und oben überwölbt ist; dieser dient dann zugleich als Klärbassin und Reservoir für die Lauge. Die Skizze Fig. 211 wird dies näher erläutern. Hier bedeutet *A* einen Sodaofen, *B* die dazu gehörige Verdampfpfanne, *C* den nach Ungerer's System mit Ketten oder (unten durch Gewichte oder Verschraubung gespannten) Drahtseilen gefüllten Thurm, *D* einen halb durchgeschnittenen, mit einem Gewölbe überspannten alten Dampfkessel oder anderweitigen Leitungscanal für die Feuergase zum Schornstein.

In einem solchen Apparate würde also die Kohlauge zunächst nach dem als Klärkessel dienenden Canal *D* gepumpt, von diesem nach Bedarf vermittelt des Rohres *a* in viele Strahlen vertheilt, durch den Thurm *C* herabfließen gelassen, und da sie auf diesem Wege der Kohlsäure und dem überschüssigen Sauerstoff der Feuergase begegnet, durch diese oxydirt und carbonisirt, zugleich mit völliger Ausnutzung der Wärme der letzteren. Durch das Rohr *b* fließt sie dann in die Verdampfpfanne *B*, um daselbst fertig gemacht zu werden. Das Feuergas macht natürlich gerade den umgekehrten Weg wie die Lauge.

In sehr wirksamer Weise wird der Verstopfung durch Krusten vorgebeugt, wenn man nicht, wie sonst üblich, den Gasstrom in den Carbonisirungsthürmen von unten nach oben ansteigen läßt, sondern das Gas oben einpumpt und unten ausströmen läßt oder absaugt, so daß es die gleiche Richtung wie die Lauge einschlägt. Dadurch wird die Ausscheidung der Niederschläge, wie die Erfahrung gezeigt hat, eine allmäligerere und sie fließen mehr mit der Lauge weg, als daß sie sich in festen Krusten ansammeln.

Ganz verschieden im Principe sind die Apparate, bei denen die Lauge sich in Behältern befindet, durch die das Gas hindurchgepreßt wird, sei es mittelst Injectoren oder durch Luftpumpen. Das erstere Verfahren werden wir unten bei Beschreibung des Drydationsverfahrens von Hargreaves kennen lernen. Im vorliegenden Falle ist es keineswegs das beste; es erfordert viel Dampf, der die Lauge verdünnt, und die Kohlsäure wird bei dem kurzen Wege schlecht ausgenützt.

Weit vollkommener ist die Anwendung von Druck, wie sie von Stott in England patentirt wurde (26. November 1855) und z. B. in Ludwigshafen stattfindet. Es sind drei Eisenblechcylinder von etwa 2 m Durchmesser und 4 m Höhe vorhanden, ohne Koksfüllung u. dergl., welche mit Lauge gefüllt werden; die Gase eines Kalkofens werden durch eine starke Luftpumpe abwechselnd in einen oder den anderen zuerst gepumpt und gehen dann aus dem ersten in den zweiten, resp. auch wohl den dritten Cylinder. Die Lauge jedes Cylinders wird in diesem also erst mit schwächeren, dann mit stärkeren Gasen behandelt, bis sie vollständig carbonisirt ist; durch Einleiten von etwas Dampf wird das Carbonisiren befördert und ist in zwei bis drei Stunden beendet. Alsdann wird die Lauge durch eine gewöhnliche Luftpumpe mittelst eines Steigerohres in die Klärkästen gepreßt, wobei der Cylinder selbst als Druckkessel dient.

Das Carbonisiren wird so lange fortgesetzt, bis das Natriumcarbonat vollständig in Natriumcarbonat umgewandelt und auch das Schwefeleisennatrium zerlegt ist. Sowie das Schwefelnatrium in Natriumcarbonat übergeht, fällt das nunmehr unlöslich gewordene Schwefeleisen als Niederschlag aus. Gleichzeitig treten aber auch andere, mit Bildung von Niederschlägen begleitete, Reactionen ein. Das Natriumaluminat und Natriumsilicat werden ebenfalls, wenn auch meist nicht ganz vollständig, zerlegt, Thonerde und Kieselsäure fallen aus. Hierbei entstehen chemische Verbindungen dieser beiden Stoffe. So hat Stroop (Wagner's Jahreshb. 1872, S. 259) aus Kohlauge ein Salz von der Formel $2\text{Na}_2\text{SiO}_3$, $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{12}$, $6\text{H}_2\text{O}$ und beim Eindampfen derselben auf 30°B. ($26,3^\circ\text{D.}$) ein anderes Salz von der Formel $2\text{Na}_2\text{SiO}_3$, $2\text{Al}_2\text{SiO}_5$, $3\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Scheurer-Kestner fand in Schlamm von carbonisirter Kohlauge ein sich abscheidendes Thonerdesilicat von der Zusammensetzung: $32,32\text{SiO}_2$, $43,45\text{Al}_2\text{O}_3$, $23,93\text{H}_2\text{O}$ $= \text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{12} + 6\text{H}_2\text{O}$ (Répert. chim. appl. 3, 446). Peterfen (Berl. Ver. 5, 409) fand in solchen Absätzen normales Natriumsilicat, Na_2SiO_3 , 5 aq. Rammelsberg fand in Absätzen aus carbonisirten Sodalaugen reichliche krystallisirte Ausscheidungen von künstlichem Gay-Lussit, Na_2CO_3 , CaCO_3 , 5 aq.; ferner später ein Silicocarbonat von Natrium, Calcium und Aluminium: $\text{Na}_{18}\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{Si}, \text{C})_{21}\text{O}_{63} + 30\text{aq.}$ In der rothen Endlauge (vgl. später) fand Rammelsberg auch ein Doppelsalz aus Fluornatrium und Natriumphosphat, NaFl , $2\text{Na}_3\text{PO}_4$, $18\text{H}_2\text{O}$, mit ein wenig Vanadin und Kieselsäure. Auf künstlichem Wege kann man in der That ein Doppelsalz von Phosphat und Vanadinat erhalten. Der Phosphor dürfte aus dem Kalkstein und der Kohle, das Vanadin aus dem Thon der Ofensteine stammen (Berliner Monatsber. 1880, S. 777; Fischer's Jahreshb. 1881, S. 271; Chem. Ind. 1886, S. 110). Vanadin hatte übrigens Rammelsberg schon 1865 in Sodalaugen aufgefunden (Chem. Centralbl. 1865, S. 180). Reidemeister (der Rammelsberg die von diesem untersuchten Krystalle zugestellt hatte) berichtet ausführlich über das Vorkommen des Gay-Lussits in den Klärkästen, Pumpen, Röhren etc., er macht darauf aufmerksam, daß dieses durch kaltes Wasser nur sehr langsam zersehbare Doppelsalz einen Theil des Natronverlustes in der Kohsoda und dem Kalkschlamm vom Kausticiren (vgl. später) veranlassen werde (Fischer's Jahreshb. 1881, S. 272).

Später fand Reidemeister (Chem. Ind. 1884, S. 42) auch noch rhombische Krystalle von der Formel $2\text{Na}_2\text{CO}_3$, CaCO_3 , $5\text{H}_2\text{O}$, die sich namentlich bei höherer Temperatur und Concentration, besonders beim Carbonisiren, ausscheidet, während der Gay-Lussit namentlich unter 40° und bei geringerer Concentration entsteht. Rammelsberg's Silicocarbonat (s. o.) fand er sowohl bei carbonisirten, als nicht carbonisirten Lauge, bei Concentrationen nicht unter 20°B. ($16,2^\circ\text{D.}$), am schönsten an Stellen, wo eine langsame Verdampfung stattgefunden hatte.

Als Bestandtheil von künstlicher Soda scheint der Gay-Lussit schon 1832 von G. H. Bauer bemerkt worden zu sein (Pogg. Ann. 24, 367).

Die Zerlegung des Natriumsilicats beim Carbonisiren ist nicht so leicht und vollständig wie diejenige des Natriumaluminats. Wenn nicht gleichzeitig so viel

Thonerde vorhanden ist, daß ein Aluminiumsilicat gebildet werden kann, so findet sich auch in carbonisirter Lauge noch eine in manchen Fällen schon störende Menge von Natriumsilicat vor. Dies soll aber nicht eintreten, wenn man beim Carbonisiren eine dem Silicate entsprechende Menge von Thonerde in Form von Hydrat, am einfachsten in Form von Bauzit, zusetzt, das dann auch die Kieselsäure mit in den Niederschlag bringt. Dieses Verfahren ist in England patentirt worden (Carey, Gaskell & Hurter, Nr. 1161, 1881).

Man nahm früher wohl meist an, daß die Reaction der Kohlenensäure auf das Schwefelnatrium durch die Gleichung:



ausgedrückt werde, d. h. daß ein Molekel CO_2 auf ein Molekel Na_2S zur vollständigen Zersetzung desselben genüge, unter Bildung von normalem Natriumcarbonat. Selbst in wissenschaftlichen Aufsätzen finden sich Angaben der Art. So sagt z. B. Stromeyer (Liebig's Ann. 107, 339) ganz richtig, daß bei der Einwirkung von Kohlenensäure auf schwefelnatriumhaltige Lauge auf 1 Vol. H_2S je 2 Vol. CO_2 verschluckt werden, und sich demnach Natriumbicarbonat bilde; aber a. a. O., S. 367, sagt er, er habe sich überzeugt, daß es zur Erhaltung einer von Schwefelnatrium freien Lauge hinreiche, die Behandlung mit Kohlenensäure nur bis zur Bildung von normalem Natriumcarbonat zu treiben, und daß Natriumbicarbonat mit Schwefelnatrium Schwefelwasserstoff entwickle.

Daß diese Ansicht eine sehr allgemeine war, wird erwiesen durch die vielen Patente, die für Zersetzung des Schwefelnatriums durch Kohlenensäure bis zur Bildung von Na_2CO_3 , oder durch Natriumcarbonat nach der Gleichung:



genommen worden sind, letzteres z. B. von Wilson, im Jahre 1840 (oben S. 520).

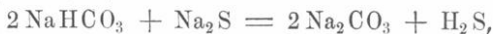
Es war jedoch schon von manchen Seiten beobachtet worden, daß die Reaction zwischen Schwefelnatrium und Kieselsäure keineswegs so einfach und glatt vor sich geht, wie gewöhnlich angenommen ist. So sagt z. B. Veringer schon 1847, daß 1 Mol. CO_2 auf 1 Mol. Na_2CO_3 keinesfalls genüge (oben S. 520). Otto (Lehrb. d. Chem., 4. Aufl., II, 2, S. 341) sagt, er sei nicht im Stande gewesen, eine leichte und vollständige Zersetzung von Schwefelnatrium durch Natriumbicarbonat zu bemerken. Auch hatten deutsche Sodafabrikanten längst beobachtet, daß eine genügende Carbonisirung, d. h. vollständige Entfernung des Schwefelnatriums aus Sodarohlaugen, bei Anwendung von Kohlenensäure ohne Mitwirkung von Luft-sauerstoff erst dann eintritt, wenn ganz erhebliche Mengen von Natriumbicarbonat gebildet worden sind.

Vollständige Klarheit ist in diese Sache erst durch (bisher noch nicht veröffentlichte) Untersuchungen gekommen, die im Jahre 1889 von H. W. Crowther, und noch vollständiger und einwandsfreier ein wenig später von mir selbst angestellt worden sind, deren Ergebnis folgendes ist. Beim Mischen von kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung mit frisch bereiteter Lösung von Natriumsulfhydrat, NaHS , entsteht nur ein unbedeutendes Perlen, das bald aufhört; beim Erhitzen entwickelt sich mehr H_2S , aber selbst nahe am Siedepunkte findet kein

Aufbrausen, sondern nur eine langsame Gasentwicklung statt. Bei quantitativen Versuchen zeigt sich Folgendes. Wenn man Kohlensäure auf eine mehr oder weniger concentrirte Lösung von Natriumsulfhydrat einwirken läßt, und zwar bis zu einem Punkte, wo noch nicht aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist, so findet sich der größere Theil des Natrons schon in Bicarbonat umgewandelt, doch ist immer noch normales Carbonat daneben vorhanden. Wenn man umgekehrt in eine Lösung von reinem normalen Natriumcarbonat Schwefelwasserstoff einleitet, so entsteht sehr bald ein starker Niederschlag von Natriumbicarbonat, neben in Lösung bleibendem NaHS , und es entweicht sogar freie Kohlensäure, vermuthlich in Folge einer secundären Zersetzung des NaHCO_3 ; daneben findet man eben auch stets noch etwas Na_2CO_3 . Hier ist also die Reaction:



eingetreten. Mithin erweisen sich Kohlensäure und Schwefelwasserstoff als ziemlich gleich starke Säuren, und es hängt von der Massenwirkung ab, welche von beiden im Kampfe um die vorhandenen Basen den Sieg davon tragen wird. Hiernach begreift man, daß die Reactionen:



nur sehr träge und in unbedeutendem Maßstabe vor sich gehen können, und die sich darauf stützenden „Erfindungen“ werthlos sein müssen.

Dies wird auch dadurch bestätigt, daß eine ganz vollkommene Entfernung des Schwefelnatriums beim gewöhnlichen Carbonisiren mit Gas selbst dann, wenn schon viel Bicarbonat in der Lauge ist, schwer zu erreichen ist, weshalb manche Fabriken doch noch nachträglich die weiter unten zu beschreibenden Methoden, z. B. Digestion mit Zinkhydroxyd oder Zinkoxyd-Natron, anwenden.

Wenn man nicht mit reiner, d. h. sauerstofffreier Kohlensäure von Kalköfen u. dgl., sondern mit sauerstoffhaltigen Feuergasen u. dgl. carbonisirt, so tritt neben dem Carbonisiren stets auch ein Oxydiren ein, d. h. das Schwefelnatrium geht zum Theil in Natriumthiosulfat (unterschwefligsaures Natron) über. Dieser Vorgang, der bei der kaustischen Soda näher besprochen werden soll, ist im vorliegenden Falle als ein Nachtheil aufzufassen, da das Natron, welches in Thiosulfat übergegangen ist, später in Sulfat übergeht, also nicht als nutzbares erhalten wird und den Titer der Soda abschwächt. Man kann also durch gleichzeitiges Carbonisiren und Oxydiren keine so starke und reine Soda wie durch Carbonisiren allein erhalten, und schon aus diesem Grunde sind Kalkofengase den Feuergasen, die ohnehin wegen ihrer größeren Verdünnung viel mehr Pumpen und Zeit verlangen, entschieden vorzuziehen.

Auf einer, meinen erwähnten (1889 angestellten, aber nicht veröffentlichten) Versuchen ganz analogen Reaction beruht ein eigenthümlicher Vorschlag von Sauer sch n i g (Chem. Zeit. 1890, S. 1569), wonach man in Sodarohlaugen Schwefelwasserstoff einleiten solle, bis Thonerde und Kieselsäure abgeschieden sind und die Farbe der Lösung in Rosa übergegangen ist. Die filtrirte Lösung wird weiter mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis ein großer Theil des Natrons als Bicarbonat ausgefallen ist, das man abtrennt und durch Auswaschen mit Vi-

carbonatlösung reinigt. Die Mutterlauge enthält Natriumhydrosulfid und soll auf Schwefelnatrium verarbeitet werden. — Unmöglich ist dies keinesfalls, vermuthlich aber unpraktisch und für Fabrikzwecke nicht lohnend.

Carbonisiren bis zur vollständigen Umwandlung der Soda in Vicarbonat.

Das Carbonisiren ist noch in anderer Weise zur Reinigung von Sodalauge vorgeschlagen worden, nämlich nach dem englischen Patente von Mathiesen u. Hawliczek (Nr. 227, 1886) in der Art, daß man die Kohlauge mit einer starken Kochsalzlösung mischt und Kohlensäure bis zur Sättigung einleitet. Zuerst werden Thonerde, Eisen, Kieselsäure niedergeschlagen und durch Filtration entfernt. Die klare Lösung wird weiter carbonisirt, bis reines Natriumbicarbonat niedergeschlagen ist; hierbei wird auch das Sulfid und Cyanür (aber nicht das Ferrocyanür!) zerlegt. Das Vicarbonat ist „fast chemisch rein“, und wird als solches oder nach Umwandlung in Monocarbonat verwerthet; die Mutterlauge enthält fast nur NaCl und wird zur Auslaugung von frischer Kohlsoda verwendet. — Dieses Verfahren ist augenscheinlich zu kostspielig und hat sich nicht in die Praxis eingeführt.

Das Drydiren der Kohlauge.

Die Behandlung der Sodarohlauge mit atmosphärischer Luft, um das Schwefelnatrium zu oxydiren und dadurch das Schwefeleisen zur Abscheidung zu bringen, ist zuerst von Gossage eingeführt worden (Engl. Pat. vom 18. Mai 1853) und wird heute regelmäßig für zu kaustificirende Lauge, oft aber auch zugleich mit dem Carbonisiren angewendet. Des Zusammenhanges wegen, und weil doch die meisten der Verfahren nicht allein für kaustische Soda, sondern auch mit für Darstellung von reiner calcinirter oder Krystallsoda bestimmt sind, beschreiben wir auch die Verfahren zur Entfernung des Schwefelnatriums durch Drydation oder Metalloxyde sämmtlich an dieser Stelle.

Von der Drydation, soweit sie zufällig neben der Carbonisirung einhergeht, wenn man sauerstoffhaltige Kohlensäure (Feuergase) anwendet, haben wir schon gesprochen (S. 522 u. 527), und behandeln hier nur die Drydation als eigene, mit Carbonisirung nicht zusammenhängende Operation. Man wendet dazu einen eisenblechenen mit Koks oder anderem passenden Material gefüllten Thurm (Drydationsthurm) an, auf dessen Höhe man die Lauge pumpt und durch irgend welche Vertheilungsvorrichtung in ihm herabfließen läßt. Der obere Theil des Thurmes ist mit einem gut ziehenden Schornstein in Verbindung, oder es wird in ihm durch einen Dampfstrahl Zug hervorgebracht; in dem unteren Theile ist um den ganzen Umfang herum eine größere Anzahl von Löchern angebracht. Es wird durch diese also ein fortwährender Luftstrom aufgesaugt und indem dieser mit der durch die Koks fein vertheilten Lauge in Berührung kommt, wird das Schwefelnatrium allmählig zu unterschwefligsaurem Natron, theilweise noch weiter oxydirt, und das mit ihm verbunden gewesene Schwefeleisen in unlöslicher Form

ausgeschieden. Die Laugen halten etwa 25 bis 29° B. (21 bis 25° D.) und müssen warm angewendet werden. Meist ist jedoch bei einmaligem Durchlaufen durch den Thurm die Drydation nicht vollständig, und man muß die Flüssigkeit, oft mehrmals wiederholt, wieder auf den Thurm pumpen und durchlaufen lassen, so lange, bis die Flüssigkeit ganz farblos geworden ist und nicht mehr auf Schwefelnatrium mit Bleipapier reagirt. Alsdann läßt man die Lauge sich abklären, um das Schwefeleisen zc. abzutrennen, und unterwirft sie dann den weiteren Processen, Verdampfung zc. Das Eisen gelangt daher nicht mit in die Soda, und man erhält diese von viel weißerer Farbe.

Nach Chandelon (Monit. Scient. 1864, p. 53) soll ein Thurm von 9 m Höhe und 2,4 m Durchmesser für eine Wochenproduction von 50 Tonnen Soda genügen.

Die Anwendung des Gossage'schen Kofsthurmes, der übrigens nicht nur zum Drydiren, sondern auch zum Carbonisiren mit Gas dient (S. 521), hat verschiedene Schattenseiten; man muß die Lauge öfters hinauf pumpen, wenn man nicht ganz unpraktikable Höhen der Thürme anwenden will, und dies kostet viel Arbeit und immer etwas mechanischen Längenverlust. Auch geht immer durch die Kofsfüllung des Thurmes, oder irgend welche andere Füllung ziemlich viel Soda verloren, welche darin zurückbleibt und auf einfache Weise daraus nicht wiederzugewinnen ist; der Verlust aus diesen Quellen wurde in einer mir bekannten Fabrik auf 2 bis 3 Proc. der Soda geschätzt. (Durch Anwendung von Drahtseilen oder Ketten nach Ungerer's Princip (s. o. S. 522) wird dieser Uebelstand gewiß vermieden werden.) Man hat deshalb die Drydationsthürme von Gossage in vielen Fabriken durch die Vorrichtung von Hargreaves ersetzt (Chem. News 13, 265; Wagner's Jahressb. f. 1866, S. 131), welche zugleich bei der Fabrikation von Nagnatron die Anwendung von Chlorkalk oder Natronsalpeter theilweise ersetzen soll. Der Drydationsthurm von Hargreaves ist in den Fig. 212 u. 213 (a. f. S.) in der Art abgebildet, wie er wirklich ausgeführt wird. Es ist ein Cylinder von 10 mm starkem Eisenblech, 1,83 m im Durchmesser, 2,13 m hoch, oben offen; mit einem vielfach durchlöcherten falschen Boden 0,381 m über dem wahren Boden, und auf etwa drei Viertel seiner Höhe mit der Sodarohllauge gefüllt. Im Centrum befindet sich ein 0,09 m weites Rohr *a*, welches durch den falschen Boden geht und unter diesem dicht über dem wahren Boden vier große Seitenöffnungen hat; oberhalb des Cylinders ist auf das Rohr ein Bleirohr *b* von halber Weite aufgesetzt, das ganz oben etwas ausgeschweift ist. Ein Dampfstrahl aus einem 37 mm weiten Rohr *c* mündet hier central von oben ein, und indem der auf drei Atmosphären gespannte Dampf durch das Rohr *b* und *c* in die Flüssigkeit strömt, reißt er durch den Trichter von *b* Luft mit sich, um so mehr, als er in dem kalten Rohre sich bald condensirt. Die Luft strömt dann durch die Seitenöffnungen von *a* aus, wird durch die Böcher des Doppelbodens in viele feine Strahlen zertheilt und bringt die Flüssigkeit in heftiges Wallen; die innige und vielfache Berührung, in welche dieselbe mit der Luft kommt, und die durch den Dampf bewirkte Erwärmung derselben bewirkt die Drydation des Schwefelnatriums. Bei den angegebenen Dimensionen des Apparates und einem Dampfdruck von drei Atmosphären braucht es drei bis

fünf Stunden, ehe die Flüssigkeit so weit oxydirt ist, daß sie mit Bleiacetat keine schwarze Färbung mehr giebt. Das Schwefelnatrium ist dann ganz oxydirt, und das Schwefeleisen mithin unlöslich ausgeschieden; es ist freilich dann noch schwefligsaures und unterschwefligsaures Salz vorhanden, welche sich aber doch beim späteren Calciniren oxydiren. Der Hargreaves'sche Apparat ist übrigens, wie man sieht, nichts als eine rohe Form des bekannten Injectors; er verbraucht sehr viel Dampf, bei geringer Leistung, verdünnt die Lauge in ent-

Fig. 212.

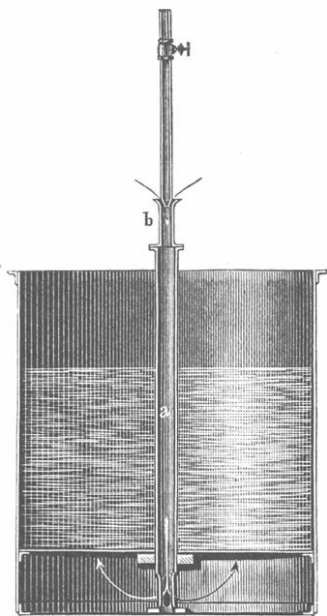
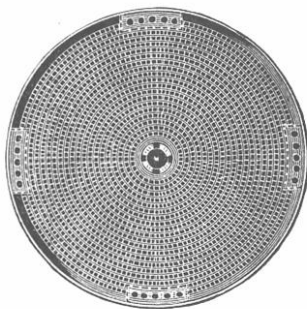


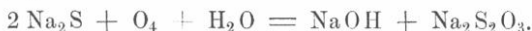
Fig. 213.



sprechendem Maße, und wird mit großem Vortheile durch die rationeller construirten Körtling'schen Injectoren ersetzt, die wohl in der Mehrzahl der Fabriken dafür angewendet werden.

Bemerkenswerth ist es, daß, wie durchaus feststeht, die Drydation des Schwefelnatriums durch Luft bei gewöhnlicher Temperatur in den Soda-laugen stets nur bis zum Stadium von

Thio-sulfat (früher unterschwefligsaures Natron genannt) vor sich geht, vermuthlich nach folgender Reaction:



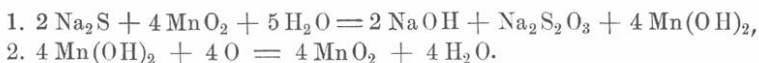
Zurisch (Chem. Znd. 1880, S. 441) giebt folgende Analysen (die ich der unnöthigen Decimalstellen entledigte, vgl. S. 487) von rother Mutterlauge vor und nach der Drydation durch Blasen mit Luft und Dampf, denen zur Vergleichung noch die Analyse der Revolver-Rohlauge, von der die Mutterlauge stammte, beigelegt ist. Die Analyse der aus der oxydirten Lauge erhaltenen kaustischen Lauge, die nach Capitel 14 gehört, sei des Zusammenhanges wegen gleich beigelegt. Die Zahlen bedeuten Gramme im Liter.

	Revolverz Rohlauge	Rothe Mutterlauge	Drydirte rothe Lauge	Kaustificirte rothe Lauge
Gesammt Na_2O	191,3	189,6	158,8	116,4
Na_2O als Na_2CO_3	149,3	106,3	81,4	14,4
Na_2O als NaOH	42,0	83,3	77,4	102,4
Na_2CO_3	255,2	181,8	139,2	24,7
NaOH	54,2	107,5	99,8	132,1
NaCl	9,7	26,4	19,5	12,7
Na_2SO_4	2,9	11,8	9,1	7,2
Na_2SO_3	0,3	5,6	1,1	2,4
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1,4	6,1	9,7	2,9
Na_2S	4,2	8,4	2,3	2,5
Gesammt Na_2SO_4 berechnet	13,5	44,4	32,0	19,8
Gesammt Na_2SO_4 gefunden (nach Behandlung mit Brom).	13,5	44,9	32,7	19,6
Na_4FeCy_6	0,7	2,3	1,5	0,3
SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . .	5,1	6,7	4,6	1,0
Specifisches Gewicht . . .	1,279	1,290	1,235	1,170

Weit vollkommener und leichter als durch Luft allein soll die Drydation durch das von Ph. Pauli entdeckte Verfahren geschehen (Engl. Pat. Nr. 1306 u. 1530, vom 2. und 18. April 1879; D. R. P. der chemischen Fabrik Rheinau Nr. 8409, 22. Juli 1879). Es besteht dies darin, der Lauge eine sehr geringe Menge irgend eines Mangansalzes, ca. 1 g MnCl_2 per Liter, zuzusetzen und dann mit Hilfe eines Rörting'schen Injectors Luft und Dampf einzublasen, bei einer Temperatur von 50 bis 60°, wobei sich dann sehr bald MnO_2 oder doch Mn_3O_4 bildet, das aber im Momente des Entstehens seinen überschüssigen Sauerstoff an das Na_2S abgibt. Das Schwefelnatrium wird also durch das Mangansuperoxyd oxydirt, das letztere aber durch den eingeblasenen Sauerstoff immer wieder regenerirt, und mithin functionirt das MnO_2 als Ueberträger des Luftsauerstoffs auf Na_2S , wodurch die Drydation des letzteren mit ausnehmend großer Schnelligkeit vor sich geht. Der weiße Niederschlag von Mn(OH)_2 bleibt dabei so lange fast unverändert, als noch Schwefelmetalle vorhanden sind; erst wenn die letzten Spuren derselben verschwunden sind, wird er braun und dann schwarz. Die Operation, welche je nach der Stärke des Gebläses und dem Schwefelgehalt der Laugen drei bis acht Stunden dauert, ist jetzt beendigt. Man läßt nun die Flüssigkeit abklären; die Manganverbindung zc. setzt sich zu Boden, die klare Lauge wird abgezogen und frische Rohlauge zugelassen. Theoretisch könnte die einmal angewendete Menge von MnO_2 unendlich oft functioniren; aber da zu gleicher Zeit Eisenoxyd, Kieselsäure, Thonerde zc. mit niederfallen, so wird der Niederschlag allmählig zu voluminös und muß daher von Zeit zu Zeit entfernt werden, worauf man wieder mit etwas frischem

Manganoryd beginnt. Man sieht übrigens sofort, daß dieses Verfahren mit dem von Glover patentirten (siehe unten) große Aehnlichkeit hat, jedoch jedenfalls vollkommener und sicherer und fast ohne Verlust von Braunstein wirken wird.

Die Reaction kann man sich folgendermaßen vorstellen:



Das Pauli'sche Verfahren ist im Großen u. A. in Thann durchgeführt worden, und berichtet Scheurer-Kestner (Compt. rend. 92, 878) über den günstigen Erfolg desselben. Bei zwei Parallelversuchsreihen brauchte eine 1200 kg Soda enthaltende Lösung bei neun mit Luft allein ausgeführten Operationen durchschnittlich sieben Stunden sechs Minuten Behandlung zur Entschwefelung, während eine andere, mit 20 kg Mangandioxyd behandelte Lauge bei neun Operationen nur vier Stunden sechs Minuten LuSTEINBLASEN brauchte, was also eine Beschleunigung im Verhältniß von 1:1,7 bedeutet. Der Kohlenverbrauch für Injectordampf war im ersten Falle 30 kg, im zweiten 17 kg auf 100 kg Soda. Die bis 75° gehende Temperaturerhöhung ist jedenfalls ein begünstigendes Moment. Das Mangan wirkt darum so beschleunigend, weil, wie Versuche gezeigt haben, der atmosphärische Sauerstoff das Mn(OH)_2 sechsmal rascher als das Na_2S oxydirt. Die Drydation soll sogar nach Scheurer-Kestner theilweise über $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ hinaus bis zu Na_2SO_4 gehen (was aber mit anderen, directen Versuchen in Widerspruch steht).

Sehr ausführlich berichtet Zuriß (Polyt. Journ. 240, 55) über ähnliche Versuche bei Muspratt in Widnes, wobei sich herausstellte, daß man nach Pauli's Verfahren etwa dreimal so schnell wie ohne Mangan oxydiren kann. In beiden Fällen entsteht aber nach ihm trotz der so ungleichen Dauer des Blasens durch den Injectordampf eine gleiche Verdünnung der Laugen (von 7000 auf 9000 Liter, mit Abnahme von 40 g Na_2O pro Liter) (was sich schwer begreifen läßt). Ein und derselbe Weldon-Schlamm kann 30 bis 40 mal dienen, bis er entfernt werden muß, d. h. zwei bis drei Monate. Zuriß macht darauf aufmerksam, daß man auch nach dem Pauli'schen Verfahren nicht auf ganz hochgrädiges Natrium kommen könne, da der Schwefel nicht fortgehe, sondern nur Thiosulfat entstehe, das später doch mit Salpeter zu Sulfat oxydirt werden müsse.

In einer sehr großen Fabrik, die ich besuchte, hatte man das Pauli'sche Verfahren wesentlich deshalb wieder aufgegeben, weil dadurch Mangan in alle Laugen und dadurch in die Soda kam und hierdurch die blaue Farbe des Natriummanganats störend wirkte.

Brunner (Engl. Pat. Nr. 5228, 1879) will die wässerigen Sodalaugen geradezu mit Natriumnitrat oxydiren, wie man dies bei der feuerflüssigen Natriumnatronschmelze thut. Dies scheint sich nicht eingeführt zu haben.

Carey, Gaskell und Hurter (Engl. Pat. Nr. 608, 1880) versetzen die vorher carbonisirten Laugen mit Mangansuperoxyd oder Natriumnitrat, bis das Na_2S in Thiosulfat übergeführt ist; oder sie setzen den Laugen sofort einen Theil der nöthigen Menge Braunstein hinzu und behandeln dann bei höherer

Temperatur mit einem Gemenge von Kohlensäure und Sauerstoff (Feuergasen von Sodaöfen), wobei die Manganverbindungen als Sauerstoffüberträger dienen. Bei Anwendung von Natriumnitrat entsteht Ammoniak (vgl. Cap. 14). Das entstehende Thioisulfat wirkt bei der späteren Ueberhitzung (s. unten) zersetzend auf das Ferrocyannatrium ein.

Braunstein (ohne Luftseinblasen) war übrigens schon 1875 von der Gesellschaft Saint-Gobain für Entschwefelung von Sodalaugen patentirt worden.

Die Elektrolyse, als oxydirenden Proceß, hat man öfters zur Reinigung von Sodalaugen versucht, zuerst vielleicht bei Merle u. Co. in Salindres (Patent von 1875), bisher anscheinend mit wenig Erfolg. Nach Fischer's Jahresbericht 1880, S. 297, soll in der Fabrik zu Salindres Eisen, Blei und Arsen aus Sodalaugen mittelst des elektrischen Stromes abgeschieden werden, worüber weiter nichts verlautet hat und was wohl längst aufgegeben worden ist. Hurter erwähnt im Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 725, daß er die Elektrolyse zur Entfernung von Schwefel aus Nohsoda versucht habe, wozu ihn Vorversuche ermunthigt hätten, nach denen das entwickelte Gas fast nur aus Wasserstoff bestand, so daß man annehmen durfte, der Sauerstoff werde fast vollständig zur Oxydation der Schwefelverbindungen verwerthet. Die Ergebnisse seien aber „einfach entsetzlich“ (simply disastrous) gewesen, und müsse er Andere vor dem Betreten dieses Weges warnen. (Das betreffende englische Patent war von Deacon, Hurter und Elmore genommen worden, Nr. 800, 1885; vergl. Fischer's Jahresber. 1886, S. 286.) Scheurer-Kestner (Compt. rend. 92, 78) hat im Kleinen Versuche in dieser Richtung angestellt, wonach das Na_2S direct zu Na_2SO_4 oxydirt werde; das Pauli'sche Verfahren (S. 531) sei aber billiger.

Entschwefelung durch Metalloxyde und Salze.

Die Zersetzung des Schwefelnatriums durch Metallsalze oder Metalloxyde, die sich dabei in unlösliche Schwefelmetalle umwandeln, ist schon lange bekannt und sogar häufig als Verfahren zur Sodafabrikation selbst vorgeschlagen worden, wie wir im dritten Bande sehen werden. Wir unterscheiden dabei die Verfahren, bei denen das Natrium in nutzlose Verbindungen übergeht, von denen, wo es in Natriatron oder mindestens in Carbonat umgewandelt wird.

Die erstere Klasse von Verfahren ist augenscheinlich wenig vortheilhaft, und wird weit besser durch Oxydiren mit Luft ersetzt. Hierher gehört der Vorschlag von Kolb, Eisenvitriol zuzusetzen, bis das Na_2S gerade zersetzt ist. Nach E. Kopp (Schweizer Ausstellungsbericht von 1873, Gruppe III, S. 18) verwandelte man damals zu Dienze bedeutende Quantitäten der rothen Mutterlaugen durch Zusatz einer genau bestimmten Quantität von Bleisulfat in farblose, sehr gut aussehende kaustische Lauge. Das Schwefeleisennatrium, welches die Ursache der rothbraunen Farbe ist, wird durch das Bleisulfat unter Bildung von Schwefelblei und Natriumsulfat zersetzt, welche sich in der concentrirten Flüssigkeit zugleich mit dem Schwefeleisen niederschlagen und abgesondert werden können. Nach Scheurer-Kestner (Bull. Soc. Chim. 36, 50) war das Bleisulfat der Rattundruckereien zu obigem Zwecke in Thann schon vor vielen

Jahren angewendet, aber wieder aufgegeben worden, als man es besser zu verwerthen lernte.

Die folgenden Verfahren gehören der zweiten Classe an.

Deacon bewirkt die Entschwefelung durch Eisenhydroxyd, das mit der Lauge in äußerst heftige Berührung, wie in einem Butterfaß, gebracht wird. Die Laugen sollen ein specifisches Gewicht von 1,35 und eine Temperatur von nur 20° haben. Das aus dem Na_2S neben NaOH neu entstehende FeS reißt das vorher mit dem Na_2S verbundene FeS mit zu Boden.

Habich empfahl schon viel früher Zusatz von Spatheisenstein, um die Reaction: $\text{Na}_2\text{S} + \text{FeCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{FeS}$ hervorzubringen (Polyt. Journ. 140, 370). Selbst im fein gemahlene Zustande ist jedoch dieses Mineral zu wenig activ, und das Verfahren hat sich deshalb durchaus nicht bewährt.

Chance (Engl. Pat. Nr. 5920, 1885) verwendet ein durch Fällen von Eisenchlorid mit kauftischem oder kohlensaurem Kalk erhaltenes Gemenge von Eisenhydroxyd mit überschüssigem Kalk oder Calciumcarbonat.

Mangan kommt in den Vorschlägen (S. 532), bei denen Braunstein ohne gleichzeitiges Einblasen angewendet wird, als metallisches Entschwefelungsmittel neben der oxydirenden Wirkung des Superoxyd-Sauerstoffs in Betracht.

Zink in Form von Hydroxyd oder Carbonat ist eines der ältesten Entschwefelungsmittel und z. B. schon 1804 von Clayfield, 1828 von d'Arcet vorgeschlagen worden, wobei auch gleich bemerkt wurde, daß dabei das Schwefelnatrium in eine nutzbare Form übergeht ($\text{Zn(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{S} = \text{ZnS} + 2\text{NaOH}$). Die Anwendung der Zinkverbindungen für den vorliegenden Zweck ist dann längere Zeit als Fabrikgeheimniß behandelt und erst seit dem Parnell'schen Patente (s. u.) bekannter geworden. So berichtet Scheurer-Kestner (Bull. Soc. ind. Mulhouse 1880, p. 30), daß man in Thann seit mehreren Jahren folgendermaßen verfähre. Chlorzinklösung wird mit Kalk gefällt und das ausgewaschene Zinkhydroxyd in kleinen Mengen in Sodalauge eingetragen, bis die Entschwefelung genau beendet ist. Das ausgeschiedene Schwefelzink wird abgetrennt, gewaschen, in Salzsäure aufgelöst (unter Absorption des H_2S durch Kalk) und das Chlorzink wieder wie oben verwendet. Glover patentirte wiederum (Engl. Pat. Nr. 2734, 1883), natürlich ohne Gültigkeit, die Anwendung von Zinkcarbonat.

Parnell (Engl. Pat. Nr. 4188, vom 21. October 1878) behandelt die Rohlauge mit metallischem Zink. Hiermit bilden das Sulfid direct Schwefelzink, und das Sulfid und Thiosulfat, nachdem sie durch die Wasserstoffentwicklung reducirt worden sind. Das Sulfid allein wird am raschesten durch eine Lösung von Zinkoxyd in Aetznatron zersetzt. Das Schwefelzink wird durch Mischen mit Zinksulfat und Koften zu Zinkoxyd regenerirt. — Die Behauptungen Parnell's haben sich als unbegründet herausgestellt; der nascirende Wasserstoff hat nicht die ihm von Parnell zugeschriebene Wirkung auf Sulfid und Thiosulfat, ist vielmehr ganz unwirksam, so daß nur die Wirkung des in Lösung gehenden Zinkoxyds in Anschlag kommt, man also ebenso weit mit einem Brei von Zinkhydroxyd kommt. Da mithin nichts Neues vorlag, so wurde Parnell's Patent für ungültig erklärt. Ueber diese Verhältnisse machen Schäppi

(Chem.-Ztg. 1882, S. 1010) und Jurisch (Polyt. Journ. 244, 71) ausführliche Mittheilungen. Aus denjenigen des Letzteren geht hervor, daß man das Zinkhydroxyd zu einem sehr dünnen Schlamm aufrühren muß, wenn nicht ein großer Theil desselben unwirksam bleiben soll; übrigens kann sogar Schwefelnatrium in kleinen Mengen neben Zinkoxyd-Natron in kaustischer Lauge bestehen. Jurisch berechnet die Kosten der Entschwefelung in Widnes auf 10,16 Mk. für eine Tonne 70proc. Natrium, unter Anrechnung des bei der Reaction aus Na_2S gebildeten NaOH , während diese Kosten bei Pauli's Verfahren (S. 531) auf 21,80 Mk. pro Tonne kamen. Dabei ist zu beachten, daß letzteres kein ganz hochgrädiges Natrium giebt. Die Anwendung einer Auflösung von metallischem Zink in Natrium ist entschieden ungünstiger als diejenige von fein vertheiltem Zinkhydroxyd. (Diese Behauptung von Jurisch scheint doch unrichtig zu sein; vergl. Polyt. Journ. 246, 514; auch wird gerade in großen Fabriken nach dem von Jurisch verworfenen Verfahren gearbeitet.) Schäppi wies nach, daß durch das Zink das Sulfit gar nicht, das Thiosulfat nur theilweise zerlegt wird; also ganz abweichend von Parnell's Behauptungen.

Bleioxyd ist oft zur Entschwefelung angewendet worden. Es wurde neuerdings wieder von Owen patentirt (Engl. Pat. Nr. 259, 1885), der es der siedenden Lauge zusetzt, bis aller Sulfidschwefel als PbS ausgefällt ist, wobei auch das vorhandene Eisen mitgerissen wird. Das Bleioxyd soll als solches, oder aufgelöst in Natronlauge verwendet werden. Die damit gereinigte Lauge soll man direct krystallisiren lassen, wobei sie (vermuthlich unbrauchbare!) Sodakrystalle mit 0,2 bis 0,4 Proc. NaOH ergebe, und die Mutterlauge davon solle man auf kaustische Soda verarbeiten. Das entstehende Bleisulfid solle man durch Rösten bei niedriger Temperatur (die ganz gewiß die gewünschte Wirkung nicht erzielen wird!) in PbO zurückverwandeln, dieses auswaschen und wieder verwenden; den Verlust soll man durch Bleischlamm aus den Schwefelsäurekammern ersetzen. Wenn das Bleisulfid zu sehr durch Eisenoxyd u. s. w. verunreinigt ist, so solle man es davon durch Behandlung mit starker Schwefelsäure oder Salzsäure (die aber viel Blei in Sulfat oder Chlorid überführen werden!) reinigen.

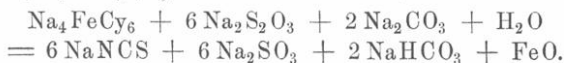
Entfernung des Ferrocyannatriums aus Rohlauge.

Eine Form, in welcher das Eisen den Lauge noch viel hartnäckiger anhängt, weil hier keine Oxydation mit Luft u. s. w. hilft, ist diejenige als Ferrocyannatrium, dessen Entstehung vermittelt des Stickstoffgehaltes der Kohlen, namentlich wenn die Temperatur nicht sehr hoch steigt, oben S. 422 besprochen worden ist. Beim Calciniren der Soda wird dieses Salz natürlich zerstört und giebt der Soda durch das entstehende Eisenoxyd eine mehr oder weniger gelbe bis rothe Farbe. Um das Ferrocyannatrium zu entfernen, hat Gossage ein eigenes Verdampfungssystem angegeben (s. u.), welches sich aber wenigstens für diesen speciellen Zweck nicht praktisch bewährt hat. Williamson (Patent vom 6. December 1866) wollte das Ferrocyannatrium durch Erhitzen der concentrirten Sodalauge in einem eisernen Dampfkessel auf eine Temperatur von 155° entfernen, wobei das Salz zerstört und das Eisen in unlöslicher Form abgeschieden wird. Sobald der Druck im Kessel

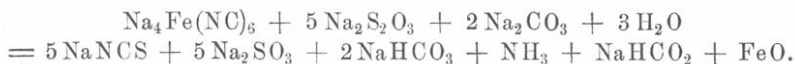
5¹/₂ Atmosphären erreicht, soll man Proben ziehen und von Zeit zu Zeit auf Ferrocyannatrium untersuchen. Dieses Verfahren hat sich als zu kostspielig herausgestellt, um Anwendung zu finden; das schlimmste Hinderniß war, daß bei der Operation sich am Boden des Dampfkessels eine harte Kruste ansetzte, welche auf keine Weise zu entfernen war und in kurzer Zeit die Zerstörung des Kessels bewirkte.

Auch soll nach Hurter bei 155° doch noch keine vollständige Zersetzung des Ferrocyannatriums eintreten, vielmehr erst bei 180°, also bei einem Drucke von 100 Atmosphären, dem man die Lauge in gewöhnlichen Dampfkesseln kaum aussetzen wagen würde.

Nachdem die Wünschbarkeit einer Entfernung des Ferrocyannatriums aus der Soda sich immer mehr und mehr herausgestellt hatte, versuchte man das Problem an der Wurzel anzugreifen, indem man die Entstehung von Cyanverbindungen schon bei der Sodaschmelzung zu verhindern suchte. Die hierher gehörigen Verfahren sind oben, S. 469 ff., beschrieben worden. Sie haben alle ihre Schattenseiten und Unvollkommenheiten, wozu die von den Erfindern erhobenen Patentgebühren kamen. Daher kam man wieder auf die Behandlung der Laugen selbst zur Entfernung des Ferrocyannatriums zurück, zunächst Carey, Gaskell und Hurter (Engl. Pat. Nr. 2939, 1879 und Nr. 5310, 1882; Deutsch. Pat. Nr. 10 572; vergl. Hurter, Polyt. Journ. 239, 56). Sie gehen davon aus, daß das Ferrocyannatrium in Gegenwart von Natriumthiosulfat bei einer Temperatur von 180°, entsprechend einem Drucke von 10 Atmosphären, zerstört werde, vermuthlich durch folgende Reaction:



Daneben her geht die Bildung von Natriumformiat:



Wenn auch Na₂S zugegen ist, so geht FeO in FeS über, das sich nach einiger Zeit absetzt. Wenn die Laugen zu concentrirt sind, so setzen sich harte Krusten von Na₂CO₃, H₂O ab, und auch aus verdünnteren Laugen entstehen Krusten von Thonerde-Silicaten zc. (vergl. S. 525), welche die Röhren bald verstopfen.

Das Verfahren wird wie folgt ausgeführt. Die Soda-Rohlauge wird gründlich carbonisirt und behufs Bildung von Thiosulfat zugleich oxydirt mittelst Revolver-Feuergasen, die man durch einen Injector ansaugt, unter Zusatz von Bauxit (s. oben S. 526), worauf man den entstehenden Niederschlag gründlich absetzen läßt. Thonerde und Kieselsäure müssen unbedingt vollständig ausgefallen sein. Die geklärte Lauge, die jetzt alles Na₂S als Na₂S₂O₃ und 5 bis 7 Proc. des Na als Bicarbonat enthält, wird auf 100° erhitzt und dann durch einen „Ueberhitzer“ gepumpt, bestehend aus einer schmiedeeisernen Rohr-Spirale von 50 mm Lichtweite und einer Gesamtlänge von 400 m, versehen mit einem Manometer und geprüft auf 40 Atmosphären Druck. Die Pumpe fördert pro Minute 54 Liter Lauge. Dieses Spiralarohr ist in einen Ofen derart eingesetzt,

daß der innere Raum der Spirale mit einem Gitterwerk von Ziegeln ausgefüllt ist, die als Wärmespeicher dienen. Das System wird mittelst eines belasteten Ventils auf einem Drucke von 15 bis 20 Atmosphären gehalten, und die Lauge unter diesem Drucke von oben nach unten hindurchgepreßt. Zur Abscheidung des während der Ueberhitzung gebildeten Niederschlages muß die Lauge dann vor dem Eindampfen einer weiteren Klärung unterworfen werden, und wird vorher auch noch mit Luft geblasen. Eine Rohrspirale hält einige Monate lang, muß aber dann entfernt werden, weil sie innen durch Krusten verstopft und außen verbrannt wird, und kann auch nicht mehr durch Reinigen wieder verworthen werden. Schon dies vertheuert das Verfahren, welches sich daher nur für die Fabrikation von „Kry stall- Carbonat“ (s. Cap. 14) bezahlt macht und sich außerhalb der von den Erfindern geleiteten Fabrik nicht eingeführt hat. Bei dem geringsten Versehen in der Behandlung fällt eben das Salz doch gelb aus. Zu beachten ist dabei, daß das Ferrochannatrium bei diesem Prozesse größtentheils in Rhodannatrium übergeht, welches beim Calciniren Natriumsulfat ergeben wird.

Ein Verfahren, welches zwischen demjenigen von Carey, Gaskell und Hurter und demjenigen von Mathieson und Hawliczek (Behandlung der Rohsoda selbst unter Druck mit Dampf, S. 493) steht, ist von Mactear patentirt worden (Engl. Pat. Nr. 1156, 1882). Die Sodarohlauge soll, eventuell nach Abscheidung von Sodakrystallen, mit Dampf unter Druck erhitzt werden, um die Cyanverbindungen zu zerstören. Augenscheinlich gelingt dies mit den von Mactear dazu vorgeschlagenen Mitteln nicht, oder doch nur ganz unvollständig.

Rewall und Sisson (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 349) entfernen, behufs Fabrikation von Kry stall soda oder weißer calcinirter Soda direct aus Rohsodalangen, das Ferrochannatrium durch Umrühren mit einem Zinksalz unter Einleiten von Kohlensäure. Hierdurch fällt Ferrochanzink nieder, das durch eine Filterpresse abgesehieden und mit Aegnatron oder Schwefelcalcium zersetzt wird; die entstehende Lösung von Ferrochannatrium oder -calcium dient zur Fabrikation von Berlinerblau, und das Zinkoxyd oder -sulfid wird immer wieder von Neuem verwendet. Die vom Ferrochanzink abfiltrirte Mutterlauge giebt nach dem Eindampfen bis zur Trockniß ganz weiße, „raffinirte“, Soda. — Dieses Verfahren, so rationell es auch scheint, hat sich doch nicht weiter verbreitet; vermuthlich kostet es zu viel, und entsteht zu viel Verlust, der durch den Werth des Berlinerblaus nicht gedeckt wird.

Das Rhodannatrium (Schwefelchannatrium) wird durch keines der bekannten Verfahren, außer demjenigen von Mathieson und Hawliczek, S. 493, zersetzt, verursacht aber, namentlich bei seiner geringen Menge, keinen Schaden, da es beim Calciniren ohne Hinterlassung eines gefärbten Rückstandes zerstört wird.

Analyse der Rohlauge.

Man wartet nicht ab, bis die Lauge erkaltet und zum Kry stallisiren kommt, sondern bewahrt sie an einem warmen Orte auf und entnimmt dann mit genauen Pipetten die nöthigen Einzelproben von 2 bis 5 cem; durch die Anwendung so

kleiner Flüssigkeitsmengen (ohne unnöthige Verdünnung) wird die Arbeit sehr beschleunigt.

Zur Bestimmung der Gesamt-Alkalinität mit Normalsalzsäure und Methyloorange muß man mit kaltem Wasser etwas verdünnen und abkühlen. Das Natrium und Schwefelnatrium werden, wie S. 479 u. 480 beschrieben, bestimmt und durch Abzug der betreffenden Mengen von dem Gesamt-Titer das Natriumcarbonat ermittelt.

Chlornatrium wird wie S. 480 bestimmt; ebenso Natriumsulfat; für genauere Bestimmungen beachte man die S. 481 gegebenen Vorsichtsregeln (Ausschluß des Sauerstoffs) zur Verhütung der Neubildung von Sulfat während der Operation.

Der Gesamtschwefel wird wie nach S. 480 durch Oxydation mit Bromwasser oder Chlorkalklösung und Fällung mit Chlorbarium bestimmt.

Das Sulfit und Thiosulfat können für gewöhnlich vernachlässigt werden; übrigens ist deren Bestimmung bei der Nohsoda (S. 481) ausführlich erörtert worden.

Ferrocyanatnatrium (nach Hurter, verbessert von Schäppi). Man entnimmt 20 ccm der Lauge, oder bei geringem Cyangehalt auch mehr, macht mit Salzsäure sauer, und fügt aus einer Bürette starke Chlorkalklösung unter gutem Umschwenken zu. Von Zeit zu Zeit bringt man einen Tropfen der Mischung auf einem weißen Teller zu einem Tropfen verdünnter, von Chlorür freier, Eisenchloridlösung. Wenn dabei kein Berlinerblau entsteht, sondern das Gemisch beider Tropfen braun wird, so ist alles oxydirt und dabei auch alles Ferrocyan in Ferridcyan umgesetzt. Ein Tropfen Chlorkalklösung im Ueberschuß schadet nichts; wenn man aber zu viel Ueberschuß davon hat oder durch das Tüpfeln zu viel Flüssigkeit verloren zu haben glaubt, so nimmt man eine neue Probe, wobei man den Chlorkalkzusatz aus der Bürette leicht von vornherein fast genau treffen und durch wenige Tüpfelproben beenden kann. Dieses Verfahren giebt weit bessere Resultate und ist auch schneller, als Zusatz von Chlorkalklösung im Ueberschuß und Austreiben des Chlors durch Erwärmen, wobei leicht Zersetzung des Ferridcyanatnatriums eintritt.

Zu der oxydirten Flüssigkeit setzt man aus einer Bürette Zehntelnormal-Kupferlösung (enthaltend 3,175 g Cu oder 12,475 g krystallisirtes Kupfervitriol im Liter), wodurch gelbes $\text{Cu}_2\text{Fe}_3\text{Cy}_{12}$ gefällt wird. Von Zeit zu Zeit probirt man, indem man einen Tropfen der trüben Flüssigkeit auf einem Porcellanteller mit einem Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zusammenbringt. So lange noch eine blaue Färbung eintritt, durch Einwirkung des FeSO_4 auf noch vorhandenes $\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$, setzt man mehr Kupferlösung zu, bis die Probe auf dem Teller nicht mehr blau oder grau, sondern deutlich röthlich wird. Alsdann ist kein $\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$ mehr vorhanden und das FeSO_4 auf dem Teller reducirt daher jetzt das gelbe Ferridcyanatkupfer zu rothem Ferrocyanatkupfer. Die erste merkliche Röthung muß als Endreaction betrachtet werden, obwohl sie nach Kurzem wieder verschwindet. Jedes Cubiccentimeter der Kupferlösung sollte 0,01013 g Na_4FeCy_6 anzeigen; dies ist jedoch nach neueren Versuchen (Chem. Znd. 1882, S. 79) nicht der Fall, sondern man verbraucht zu wenig Kupferlösung, muß also jedes Cubic-

centimeter derselben = 0,0123 g Na_4FeCy_6 setzen, oder noch besser den Wirkungswerth der Kupferlösung gegenüber reinem Ferrocyannatrium durch Versuche festsetzen.

Zufkowsky (Polyt. Journ. 249, 168) bestimmt Ferrocyanüre in Form des Niederschlages K_4FeCy_6 , $3\text{Zn}_2\text{FeCy}_6$, $12\text{H}_2\text{O}$, indem er die das Ferrocyanür enthaltende Lösung zu einer mit Schwefelsäure angeäuerten, im Kochen erhaltenen Zinkfulsatlösung so lange setzt, bis ein Tropfen, auf Filtrirpapier aufgesetzt, an dem über den Niederschlag hinaus sich ausbreitenden Rande eine blaue Färbung mit Eisenchlorid giebt.

Zaloziecki (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 210, 301) behandelt die Ferrocyanlösung nach Zusatz von Zinkcarbonat in der Hitze mit einem Strome Kohlen säure und titirt einen Theil des Filtrats mit Methyloorange und Normal-schwefelsäure; die Alkalinität, die man jetzt findet, entspricht dem gebildeten Alkalicarbonat nach der Gleichung:



Wenn die Lauge, wie im vorliegenden Falle (und bei Blutlaugensalzschmelzen etc.) schon vorher durch Alkalicarbonat und Sulfid u. s. w. alkalisch reagirte, so zieht man die in einer besonderen Probe ohne Behandlung mit Zinkcarbonat verbrauchte Säuremenge von der nach oben gefundenen ab.

Sämmtliche Cyanverbindungen (nicht nur Ferrocyan) können nach Hawliczek (Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, p. 353) wie folgt bestimmt werden. Man bringt 100 g der grob zerkleinerten Nohsoda in ein Schmiedeisenrohr von 18 mm Weite und 75 cm Länge, und schließt sie dort beiderseits durch Asbestpfropfen und mit Glasröhren versehene Korken ab. Das Rohr wird in einem Verbrennungssofen auf dunkle Rothgluth gebracht und an einem Ende Wasserdampf eingeleitet, am anderen das aus den Cyanverbindungen angeblich quantitativ entstehende Ammoniak (vergl. S. 493) in Normalsäure abgeleitet. Die Operation kann in einer Viertelstunde beendet sein.

Rhodannatrium kommt stets in den Sodarohlaugen spurenweise vor; da es jedoch beim Calciniren farblose Producte liefert, so ist seine Bestimmung weniger wesentlich. Sie soll nach Hurter annähernd geschehen können, wenn man die Lauge ansäuert, Chlorzink zusetzt, um das Ferrocyan auszufällen, filtrirt, mit Eisenchlorid färbt und die Farbe mit derjenigen von anderen Lösungen vergleicht, deren Gehalt an Schwefelcyan bekannt ist.

Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd (nach Parnell, Chem. Ind. 1880, S. 242). Man übersättigt 100 cem Lauge mit Salzsäure, kocht, setzt eine beträchtliche Menge Salmiaklösung hinzu, übersättigt mit Ammoniak und kocht, bis der Ammoniakgeruch vollständig verschwunden ist. Der Niederschlag setzt sich leicht ab und kann gut filtrirt und ausgewaschen werden. Beim Auswaschen mit heißem Wasser wird er intensiv blau (durch Bildung von Berlinerblau?); beim Glühen hinterbleiben SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 .

Sehr empfiehlt es sich auch, daß man eine größere Probe der Lauge durch Einleiten von CO_2 carbonisirt, filtrirt, zur Trockniß verdampft und den Rückstand auf Alkalinität, Na_2SO_4 und NaCl , untersucht.

Die Berechnung der Resultate wird sich am besten an einem aus der wirklichen Praxis entlehnten Beispiele deutlich machen lassen. Gesezt, man habe gefunden:

1. 1 cem braucht 6,1 cem Normalschwefelsäure,
2. 1 " " 1,5 " Zehntelnormal-Jodlösung,
3. 1 " " 1,8 " Zehntelnormal-Silberlösung,
4. 2 " geben 0,045 g BaSO_4 ,

so zieht man zunächst von 6,1 die der Nr. 2 entsprechenden 0,15 ab; es bleiben also 5,95 Normal säure für Natriumcarbonat (+ hydrat). Man hat nun:

$$\begin{array}{rcl}
 1. & 5,95 & \times 0,053 = 0,3053 \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3, \\
 2. & 1,5 & \times 0,0071 = 0,0106 \text{ " } \text{Na}_2\text{SO}_4, \\
 3. & 1,8 & \times 0,00585 = 0,0105 \text{ " } \text{NaCl}, \\
 4. & 0,0225 & \times 0,609 = 0,0137 \text{ " } \text{Na}_2\text{SO}_4, \\
 & & \hline
 & & 0,3401.
 \end{array}$$

Es wird hier der Posten Nr. 2 (das Jod) sofort auf Sulfat berechnet, weil doch beim weiteren Arbeiten die niederen Oxydationsstufen des Schwefels großentheils in dieses übergehen. Der Posten Nr. 4 (das Bariumsulfat) wird, da er von 2 cem erhalten ist, durch 2 getheilt und mit 0,609 multiplicirt, um von BaSO_4 auf das Na_2SO_4 zu gelangen.

Die hier gefundenen Zahlen geben also an, wie viele Bruchtheile eines Grammes an Carbonat, Chlorid und Sulfat die aus einem Cubikcentimeter der Lauge später zu erhaltende Soda enthalten wird, und wenn man sämtliche Zahlen zusammenzählt, also die Gesamtsumme der festen Bestandtheile erfährt (oben = 0,3401), so kann man durch eine gewöhnliche Proportion die Procentigkeit dieser Soda berechnen, nämlich:

$$\begin{array}{rcl}
 89,8 & . & . & . & \text{Na}_2\text{CO}_3, \\
 3,1 & . & . & . & \text{NaCl}, \\
 3,1 & . & . & . & \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ von } \text{Na}_2\text{S} \text{ herstammend,} \\
 4,0 & . & . & . & \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ schon fertig in der Lauge enthalten,} \\
 \hline
 100,0.
 \end{array}$$

Ganz genau ist diese Berechnung freilich nicht, schon darum, weil die calcinirte (unraffinirte) Soda immer 1 bis 1,5 Proc. unlösliche Bestandtheile enthält; aber da auf der anderen Seite bei guter Carbonisirung der Lauge wenigstens ein Theil des Na_2S nicht, wie hier angenommen, in Na_2SO_4 , sondern in Na_2CO_3 übergeht, so compensirt sich obiger Fehler so weit, daß man einen fast ganz zuverlässigen Anhaltspunkt für die Stärke der zu erwartenden Soda erhält.

Aus obigen Proben kann man nun folgende Schlüsse ziehen. Vor allem soll natürlich der alkalimetrische Titer der Lauge hoch genug sein. Wenn man viel Kochsalz findet, so liegt dies natürlich nicht an der Sodaarbeit, sondern an der Qualität des verwendeten Sulfats, und die Abhülfe muß bei diesem gesucht werden. Wenn man zu viel Jodlösung gebraucht hat, so wird es, bei Mitverwendung von „rother“ Schmelze, an dieser liegen; war aber solche nicht vor-

handen, so sind die Laugeeiskästen zu heiß gegangen, oder haben zu lange gestanden. Eine hohe Zahl für Bariumsulfat rührt fast immer von schlechter, verbrannter und „weicher“ Schmelze her, und geht meist mit hohem Sodverbrauch Hand in Hand. Hohe Kausticität deutet auf viel Kohle in der Schmelze und auf heißes Auslaugen.

Carbonisirte Laugen werden wie die Rohlaugen untersucht; außerdem bestimmt man darin schon gebildetes Bicarbonat. Hierzu versetzt man (Chem. Znd. 1881, S. 369) in einem 100 ccm-Kolben 20 ccm der Lauge, oder nach Umständen mehr, mit 10 ccm (auf völlige Abwesenheit von Kohlensäure zu prüfendem!) Halbnormal-Ammoniak (= 8,5 g NH_3 im Liter) und einem Ueberschusse von Chlorbarium, füllt mit kaltem Wasser zur Marke auf, läßt in dem gut verschlossenen Kolben absetzen, gießt durch ein trockenes Filter, pipettirt 50 ccm des Filtrates heraus, und titrirt mit Normalsalzsäure, wovon man x ccm verbraucht. Die Formel: $11(10-x)$ giebt dann die Menge der als Bicarbonat in der angewendeten Menge Lauge vorhandenen CO_2 in Milligrammen an. Wenn das Ammoniak nicht genau halbnormal ist, was ohnehin nicht auf die Länge zu erreichen ist, so muß man in obiger Formel statt der Zahl 11 eine entsprechende andere, die mg CO_2 pro Cubiccentimeter des Ammoniaks bezeichnende, und statt 10 die einer Menge von 5 ccm Normalsäure entsprechende Zahl von Cubiccentimeter des Ammoniaks einsetzen. Um die Bicarbonat-Kohlensäure mit der Gesamtkohlensäure zu vergleichen, kann man eine neue Probe der Lauge mit Normalsalzsäure in der Kälte mit Methylorange titriren; die dabei verbrauchten Cubiccentimeter, multiplicirt mit 22, geben die Milligramme von als Monocarbonat vorhandener Kohlensäure an. Der letztere Posten, addirt zu dem vorigen, giebt die Gesamtkohlensäure.

Folgende Formel gestattet, die Menge von Na_2CO_3 und NaHCO_3 in einer beide enthaltenden Lösung oder Gemisch zu finden, wenn wir die Gesamttalkalinität, berechnet als Na_2O , bezeichnen mit a , und die Gesamtkohlensäure = b kennen. Dann ist vorhanden:

$$\text{Na}_2\text{O im Zustande von } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2a - 1,409 b,$$

$$\text{Na}_2\text{O} \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \text{NaHCO}_3 = a \text{ weniger dem Obigen.}$$

Am genauesten und zugleich am schnellsten wird CO_2 sowohl in den größten wie in den kleinsten Mengen durch die Methode von Lunge und Marchlewski (s. oben S. 97) bestimmt.

Bemerkenswerth ist es, daß nach den in meinem Laboratorium gemachten Versuchen der gesammte Trockenrückstand einer carbonisirten Sodalauge, trotz ihres Chlorid- und Sulfatgehaltes, mit genügender Genauigkeit nach dem specifischen Gewichte aus den S. 43 gegebenen Tabellen für Natriumcarbonat ermittelt werden kann. Das heißt: der dort für ein bestimmtes specifisches Gewicht gegebene Gehalt gilt bei den unreinen Laugen natürlich nicht für reines Natriumcarbonat, sondern für den gesammten Salzrückstand.

Analyse des Sodarückstandes.

Von diesem ist ein möglichst genaues Durchschnittsmuster zu ziehen, welches, vor Luft geschützt, aufbewahrt wird und von welchem recht schnell 50 g in feuchtem Zustande abgewogen werden. (Beim Trocknen an der Luft verändert sich die Zusammensetzung bedeutend durch Drydation.) Man kann ohne erheblichen Fehler annehmen, daß feuchter Sodarückstand 40 Proc. Wasser enthält, wovon man sich natürlich durch besondere Bestimmung näher überzeugen kann.

Obige 50 g werden mit 490 ccm Wasser von 40° digerirt, was 500 ccm Flüssigkeit giebt.

1. Nutzbares Natron (Na_2CO_3 oder Na_2S). In 100 ccm der Flüssigkeit leitet man einen Strom gut gewaschener Kohlen säure, erhitzt zum Kochen, ergänzt das Volum wieder auf 100 ccm, gießt durch ein trockenes Filter und titirt 50 ccm des Filtrats mit $\frac{1}{10}$ N-Salzsäure, wovon jedes Cubiccentimeter 0,0031 Na_2O oder in diesem Falle 0,062 Proc. Na_2O in dem feuchten Rückstande anzeigt.

2. Gesamt-Natron (einschließlich der unlöslichen Natronsalze). Diese ziemlich umständliche Prüfung wird nur ausnahmsweise vorgenommen. Man erhitzt 17,71 g Sodarückstand in einer Porcellan- oder Eisenschale mit Schwefelsäure von 50° B., bis er vollständig aufgeschloffen und in einen steifen Brei verwandelt ist, dampft diesen ab, erhitzt bis zur Vertreibung aller freien Schwefelsäure, setzt heißes Wasser zu, kratzt den Schaleninhalt mit einem Holzspatel aus und bringt ihn in einen 250 ccm-Cylinder. Hier setzt man zur Neutralisirung eines etwaigen Rückstandes von Säure und zur Fällung von Magnesia etwas reine Kalkmilch zu (erhalten aus gewöhnlichem Kalkhydrat durch Abgießen der ersten, alkalihaltigen Wässer), füllt bis zur Marke, läßt absetzen, pipettirt 50 ccm der klaren Lösung ab, setzt 10 ccm gesättigtes Barytwasser zu, gießt die Mischung durch ein trockenes Filter, nimmt 50 ccm des Filtrates, fällt allen Baryt durch Einleiten von CO_2 und Kochen, filtrirt und titirt das Filtrat mit Normalsalzsäure. Jedes Cubiccentimeter derselben zeigt bei Anwendung obiger Menge von Substanz (mit Einrechnung von deren Volum) 1 Proc. Na_2O im Sodarückstande.

3. Gesamt- und oxydirbarer Schwefel. Man kocht 2 g des Rückstandes mit Salzsäure, filtrirt, wäscht mit verdünnter Salzsäure aus, neutralisirt das Filtrat mit Soda nicht ganz vollständig, fällt mit Chlorbarium, filtrirt, wäscht und glüht das Bariumsulfat; hieraus berechnet man den als SO_3 vorhandenen Schwefel (a).

Eine andere Probe von 2 g des Rückstandes wird mit überschüssiger starker Chlorkalklösung und Salzsäure versetzt, um allen Schwefel zu Schwefelsäure zu oxydiren; man muß überschüssiges Chlor stark riechen. Dann filtrirt man und bestimmt die SO_2 im Filtrat durch Chlorbarium; dies giebt den Gesamtschwefel (b). Die Differenz b—a bedeutet den oxydirbaren, also das theoretische Maximum des wiedergewinnbaren Schwefels im Sodarückstande.