

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige

Sulfat, Salzsäure, Leblancverfahren

Lunge, Georg

Braunschweig, 1894

Dreizehntes Kapitel. Darstellung von fertiger Soda aus den Laugen

Dreizehntes Capitel.

Darstellung von fertiger Soda aus den Laugen.

Verdampfen der Rohlauge.

Die Sodarohlauge wird stets durch Eindampfen concentrirt, entweder in der Weise, daß sie gerade so wie sie ist zur Trockniß gebracht wird, um dann durch Calciniren in ein Handelsproduct umgewandelt zu werden, oder so, daß man ihre festen Bestandtheile in mehrere Partien von ungleicher Qualität theilt. Im ersteren Falle bedient man sich gewöhnlich der Pfannen mit Oberfeuer, im zweiten Falle der Pfannen mit Unterfeuer; doch kommen auch Ausnahmen von der Regel vor.

Pfannen mit Oberfeuer.

Ueber die Construction der Pfannen mit Oberfeuer braucht hier nichts mehr gesagt zu werden, weil diese in verschiedenen Gestalten schon im Zusammenhang mit den Sodaöfen, durch deren Abhitze sie wohl jederzeit geheizt werden, abgebildet und beschrieben worden sind (vergl. namentlich S. 437 u. 458).

Es braucht hier also nur die Arbeit mit diesen Pfannen beschrieben zu werden. Vor Beginn der Arbeit müssen zuerst die Thüren angefezt werden. Da diese auf den breiten Thürrahmen nicht durch Anpressen von Metall auf Metall dicht zu machen sind, und die gewöhnlichen Dichtungsmittel der heißen, zuweilen sehr kaustischen Lauge gegenüber nicht Stand halten, so wendet man zur Dichtung sehr fetten und dicht zusammengeschlagenen Kalkbrei oder Thonbrei an. Der erstere hält nicht so gut, wie der letztere; aber bei dem letzteren muß man sich ganz besonders hüten, daß kein Theil des beim Anziehen der Schraube herausgequetschten Thones, oder später beim Abnehmen der Thür, in das Salzfilter und mit dem Salze zur Calcinirung gelange; denn in diesem Falle entsteht eine ernstliche Verunreinigung der Soda durch rothgebrannten Ziegelthon.

Nach Anfezen der Thüren füllt man die Pfanne mit geklärter Lauge aus dem Klärkasten, der also stets höher angebracht sein muß und überläßt nun ihren Inhalt der Einwirkung der Feuergase des Sodaofens. Diese bringen ihn bald zum Kochen und bewirken eine sehr lebhaftere Verdampfung, indem die gebildeten Dämpfe stets sofort durch den Dsenzug weggeführt werden und dadurch die Wirkung der Flamme auf die Flüssigkeitsoberfläche nicht gehindert wird. Freilich gehen bei dem heftigen Kochen auch kleine Flüssigkeitstheilschen selbst mit durch den Zug verloren, und ihr Salzgehalt sammelt sich in Gestalt von Krusten und Staub in den Zügen an. Man kann jedoch diese Theilschen noch sammeln, wenn man den Klärkasten so anlegt, wie auf S. 516 u. 522 beschrieben, also durch die von der Pfanne abgehende Flamme von oben bestrichen, oder wenn man diese Flamme zum Carbonisiren der Laugen benutzt (S. 522). Auf der anderen Seite werden durch den Zug leicht Theilschen von der Beschickung des Sodaofens selbst, nament-

lich Sulfat, auch etwas Flugasche, mit in die Pfanne geführt und verunreinigen deren Inhalt.

Die Feuergase wirken theils nützlich, theils schädlich ein. Schädlich wirkt namentlich die schweflige Säure derselben, soweit diese nicht schon in dem Sodaofen selbst absorbiert worden ist. Aus später im Zusammenhange genauer anzuführenden Untersuchungen von Moorhouse würde hervorgehen, daß diese Verschlechterung nicht so bedeutend ist, als man gewöhnlich ohne Weiteres annimmt; daß sie nämlich der Soda nur 0,1 bis 0,2 Proc. Schwefel zuführt, wobei auch das mechanisch durch den Zug mit übergerissene Sulfat mit eingerechnet ist. Nach Hasenclever (Chem. Ind. 1878, S. 8) enthielten in einem sechsstündigen Versuche die Feuergase beim Eintritt in die Pfanne 0,0043 g SO₂ pro Liter, beim Austritt nur 0,0032 g. Nützlich wirkt die in weit größerer Menge vorhandene Kohlenensäure, indem sie einen Theil des kauftischen Natrons und Schwefelnatriums in kohlen-saures Salz verwandelt; doch ist diese Wirkung lange nicht so stark, als man gewöhnlich annimmt, wie man auch leicht verstehen wird, wenn man bedenkt, daß der entweichende Wasserdampf die directe Berührung der Feuergase mit der Flüssigkeit sehr vermindern muß. Man stellt zwar mit aus diesem Grunde gewöhnlich keine kauftische Soda aus den von offenen Pfannen fallenden „Kothlaugen“ dar; doch hat der Verfasser selbst dieses in großem Maßstabe gethan, und die unten folgende Analyse von Kothlauge aus Pfannen mit Oberfeuer zeigt auch keinen Grund, warum dies nicht so sein sollte. Auch in Auflösung wird kauftische Soda aus Kothlaugen von Oberfeuerung dargestellt.

Weldon (Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 9) schlägt den Verlust an Soda durch die schweflige Säure der Feuergase durchschnittlich auf 1 Proc. an und fand in einem bestimmten Falle 2 Proc. der Gesamtsoda auf diesem Wege verloren. Pratt (ebend. 1885, p. 169) glaubte durch viele Beobachtungen zu zeigen, daß folgende Verunreinigungen durch Zerstörung von nutzbarer Soda und Hineinführung von Sulfat aus dem Sodaofen zc. stattfanden (berechnet auf 100 Na₂O):

	Nutzbares Alkali, zerstört Proc.	Sulfat, eingeführt Proc.
In der Verdampfungspfanne	0,43	3,22
Im Flammofen für carbonisirtes Sodasalz .	0,116	0,267
Im Flammofen für kauftisches Mutterlaugen- salz	0,192	0,44
	<hr/> 0,738	<hr/> 3,927

Hiernach würde doch die bessere Verdampfung in den Oberfeuerpfannen durch eine erhebliche Verunreinigung der Soda bezahlt werden. Naef (Polyt. Journ. 256, 513) hat es übrigens wahrscheinlich gemacht, daß Pratt's Untersuchungsmethode ungenau war, und seine Schätzungen der Verluste daher zu hoch sind.

Die Pfanne wird mit Flüssigkeit bis beinahe an das Winteleisen gefüllt, welches ihren oberen Rand umgiebt, und dann öfters nachgefüllt, je nachdem man

einmal in 24 Stunden, oder etwa in 48 Stunden, ausziehen will. Ersteres ist vorzuziehen, und auch bei gutem Zuge leicht zu erreichen. Das Kochen tritt natürlich immer am stärksten an der dem Sodaofen zugekehrten Seite ein, und aus demselben Grunde wird an dieser Stelle auch das meiste Salz ausgeschieden, was stattfindet, sobald die Flüssigkeit sich hinreichend concentrirt hat. Die Arbeit in der Pfanne besteht nun darin, daß man von Zeit zu Zeit dieses sich an ihrer einen Seite bildende Salz durch die oberen freien Oeffnungen der Arbeitsthüren hindurch mit eisernen Krücken, deren Kopf 30 cm \times 15 cm und deren Stiel 3,65 m lang und 25 mm dick ist, nach der anderen Seite hin schaffst; namentlich aber auch mit der Krücke die sich oben bildenden Salzkrusten unter die Oberfläche der Flüssigkeit stößt, weil diese sonst alle Verdampfung hindern würden. Die Operation ist fertig, wenn das sich ausscheidende Salz bis ganz oben hin reicht, und somit der ganze Inhalt der Pfanne in einen mörtelartigen dicken Brei verwandelt ist. Man löst jetzt die Schrauben der Arbeitsthüren und wartet einige Minuten, bis die noch in der Pfanne zwischen dem Salze stehende Flüssigkeit durch die entstehende Fuge in das Salzfilter ausgelaufen ist; dann nimmt man die Thüren ganz ab und zieht den Salzbrei so schnell als möglich (ein Mann an jeder Arbeitsthür) heraus in das Filter. Die Thüren werden darauf möglichst schnell wieder angesetzt, um den Zug im Sodaofen nicht zu lange zu stören, und man fängt von Neuem an. Wo zwei parallele Pfannen vorhanden sind, vermeidet man jede Zugstörung, indem man diejenige, welche gerade ausgezogen wird, vom Zuge abschließt.

Die Menge des ausgezogenen Rohsalzes entspricht bei englischen Sodaöfen 2500 bis 3000 kg fertiger Soda; jedenfalls muß jeder Sodaofen so viel Lauge verdampfen, als die in ihm geschmolzene Rohsoda liefert.

Die Pfannen halten sich bei diesem Verfahren viele Jahre lang ohne Reparaturen, gesetzt, daß sie von Anfang an solid gemacht und daß bei der Einmauerung ihre Enden gut geschützt worden sind. Am wenigsten sollte der Boden leiden; aber an den Seiten setzen sich leicht sehr harte Salzkrusten an, welche unbedingt rechtzeitig entfernt werden müssen, um ein Verbrennen der Pfanne durch Ueberhitzung zu vermeiden. Um dies zu erleichtern, ist es sehr zweckmäßig, wie dies namentlich in Lancashire geschieht, in das Gewölbe am Pfannenrande an mehreren Stellen gußeiserne Büchsen einzusetzen, die für gewöhnlich mit einem Deckel verschlossen sind, durch welche man einen langen Meißel zum Losstemmen der Krusten einführen kann.

Das aus der Pfanne ausgezogene Rohsalz besteht wesentlich aus einfach gewässertem Natriumcarbonat, gemengt mit etwas Chlorid und Sulfat, und getränkt mit der Mutterlauge, welche von ihrer (von Schwefeleisen und organischen Substanzen herrührenden) Farbe auch rothe Lauge genannt wird. Letztere enthält namentlich die Verunreinigungen der Lauge und ist sogar reicher an kauftischem als an kohlenstoffsaurem Natron. Eine vom Verfasser analysirte Probe einer rothen Lauge von einer mit Oberfeuer geheizten Pfanne enthielt folgende Bestandtheile:

Specif. Gew. 1,334	Gramm pro 1 Liter	Gew.-Proc.
Natron (Na_2O) als NaOH	167,4	12,6
„ „ Na_2CO_3	40,3	3,0
„ „ Na_2S	15,5	1,2
„ „ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	6,2	0,5
„ „ Na_2SO_4	3,0	0,2

(Chlornatrium war nicht bestimmt worden. Auch viele andere Analysen zeigten das Verhältniß zwischen dem als Hydroxyd und als Carbonat vorkommenden Natron ungefähr wie 4 : 1).

Man gewinnt natürlich um so mehr rothe Lauge, je länger man das Rohsalz abtropfen läßt, und da in der Zeit von einem Ziehen der Pfanne bis zum anderen dies nicht vollständig geschehen kann, so hat man noch besondere Rohsalzbehälter, in welche dasselbe aus den Salzfiltern geschafft wird und in denen es noch zwei oder drei Tage abtropfen muß, ehe es in den Calcinitrofen kommt. Nur bei sehr vollständigem Abtropfen bekommt man später ein hinreichend reines Sodasalz. Da, wo man keine besondere Carbonisireeinrichtung hat, wie dies bei Oberfeuer-Pfannen gewöhnlich, wenn auch nicht empfehlenswerth ist, und wo das Carbonisiren noch durch Calciniren mit Sägespänen bewirkt wird, mischt man diese schon mit in der Pfanne ein, weil sie dann das Abtropfen des Salzes wesentlich erleichtern; dieses Verfahren findet sich in fast allen Fabriken des Tyne-Districtes, aber nur ausnahmsweise in Lancashire, namentlich da, wo man Krystallfoda macht und nicht durch Gas carbonisirt (s. u.). Man wendet im Uebrigen daselbst sehr häufig die hier beschriebenen Pfannen und Salzfilter ebenfalls an.

Ein schön krystallisirtes, grobkörniges Rohsalz tropft natürlich viel besser ab, als feinkörniges oder gar schlammiges Salz, und giebt bessere Soda. Auch soll seine Farbe grauweiß, nicht dunkelgrau oder rothgelb sein, ersteres von unvollkommener Klärung, letzteres von Schwefeleisennatrium herrührend.

Wenn man ein besonders starkes Rohsalz haben will, so besprengt man dasselbe mit etwas Wasser zur Verdrängung der Mutterlauge; Centrifugiren des Salzes (zuerst von Gamble vorgeschlagen) oder Absaugen (Abnuttschen) wirkt noch besser und wird jetzt oft angewendet.

Von K a l s t o n (Patent vom 15. Nov. 1860; Wagner's Jahressb. f. 1861, S. 169) ist ein systematisches Decken des Rohsalzes mit einer reinen Sodaulösung vorgeschlagen worden. Zuerst wird dadurch kauftisches Natron und Ferrocyannatrium, mit ganz wenig Kochsalz und Glaubersalz, ausgezogen, bei fortgesetztem Waschen aber auch das Kochsalz und wenn dieses größtentheils entfernt ist, das Glaubersalz. K a l s t o n schlug dazu eiserne Behälter mit eingehängten durchlöcherten Kästen zur Aufnahme des Sodasalzes vor; eine Lösung von reiner Soda sollte in systematischer Weise, wie bei der gewöhnlichen Sodalaugerei, durchgeleitet werden. Dieses wird wohl kaum im Großen angewendet, dagegen ist dies allerdings der Fall mit einem zweiten, ebenfalls von K a l s t o n vorgeschlagenen Mittel, um die Mutterlauge ganz zu entfernen und das Sodasalz hochgrädiger zu machen, nämlich dies, das Rohsalz in einem eisernen Kasten mit etwas Dampf zu be-

handeln. Dabei nimmt es um mehrere Grade zu. Auch bei ausgefoggten Salzen aus Unterfeuer-Pfannen wird dieses Verstärkungsmittel nöthigenfalls angewendet.

Die rothe Mutterlauge von Oberfeuer-Pfannen wird, wenigstens in England, in der Regel nicht zur Fabrication von kaustischer Soda benutzt, obwohl nach dem Obengesagten dafür kein hinreichender Grund vorhanden ist, sondern sie wird daselbst stets in die Abdampfpfannen zurückgepumpt und mit dem nächsten Sud concentrirt. Man kann jedoch zweckmäßig so verfahren, daß man nicht jede Pfanne mit ihrer eigenen Mutterlauge beschickt, sondern bei mehreren Defen einige der Pfannen davon freihält und sämtliche Rothlauge in den anderen concentrirt. Dadurch wird man z. B. statt einer Durchschnittsstärke von 88 bis 89 deutschen Graden (was bei Handöfen in England schon als ziemlich gut betrachtet wird) zwei Qualitäten bekommen: eine solche von 91 bis 92 Grad oder selbst mehr, und eine andere, viel unreinere von etwa 82 bis 84 Grad. Bei den Cylinderöfen wird diese Trennung regelmäßig vorgenommen (s. oben S. 458), und man erhält dabei die stärkere Soda bis 96 Proc. oder selbst 97 Proc. Na_2CO_3 .

Da immer etwas feines Salz mit durch die Löcher des Salzfilters geht (welche man etwa 1 bis $1\frac{1}{2}$ mm weit nimmt), und dieses sich als Schlamm unter dem Doppelboden sammelt, so muß man darauf sehen, daß der Raum unter dem letzteren nicht ganz mit Schlamm angefüllt wird; denn sonst kann die Mutterlauge nicht mehr abfließen, und die unteren Schichten des Rohsalzes bleiben damit getränkt und natürlich sehr unrein. Von Zeit zu Zeit muß man sich also der freilich sehr unangenehmen Arbeit unterziehen, die Siebplatten aufzuheben und den kaustischen Schlamm darunter auszuräumen. Er wird meist für sich zu einem sehr geringen Sodasalze calcinirt, zuweilen auch auf die Auslaugekästen mit aufgegeben, die er aber sehr verschmiert; am besten läßt man ihn geradezu wieder durch die Schmelzöfen gehen, indem man ein wenig davon auf einmal jeder Beschickung beimischt.

Eine andere Art des Arbeitens mit Oberfeuer-Pfannen ist in einigen Fabriken in Lancashire gebräuchlich, nämlich das Soggen (fishing). Die Pfannen haben in diesem Falle nicht rechtwinkelig vorspringende, vorn ganz offene Hälse (Taschen, pockets), wie die früheren Zeichnungen es angeben, sondern schief vorspringende Hälse, wie sie Fig. 214 (a. f. S.) von oben gesehen, Fig. 215 im Durchschnitt zeigt. Thüren sind also hier nicht nöthig; die Flüssigkeit kann auch so nicht herauslaufen; das sich ansammelnde Salz wird aber fortwährend nach den „Taschen“ zu gezogen, deren obere Oeffnung vor dem Pfannengewölbe vorragt, und freies Arbeiten darin gestattet. Der Arbeiter taucht eine große, flach gebogene Schaufel mit vielen feinen Löchern darin, deren Kopf in Fig. 216 u. 217 abgebildet ist, hinein, schöpft damit das Salz aus, läßt es ein wenig abtropfen und schleudert es mit einer geschickten Bewegung auf eine hinter ihm etwas über Kopfhöhe angebrachte Bühne, von wo das Abtropfende wieder in die Pfanne zurückläuft. Wie man sich denken kann, wird leicht Salz und Flüssigkeit verschüttet, und das Verfahren macht keinen sehr reinlichen Eindruck.

Man kann natürlich auch hier die oben abgebildeten und beschriebenen Salzfilter in Form von versenkten Kästen mit falschen Siebböden vor den Pfannen

anwenden, und dies geschieht auch da, wo man die eben beschriebenen Pfannen zum Concentriren der Lösung von schon calcinirtem Sodasalz, bei der Fabrication von raffinirter Soda, braucht; man thut dies nämlich häufig zu dem Zwecke, um

Fig. 214.

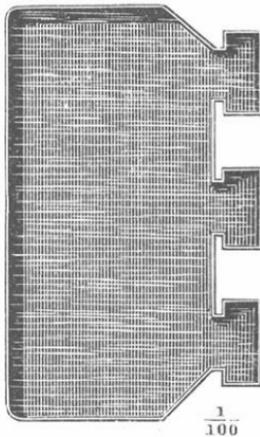


Fig. 215.

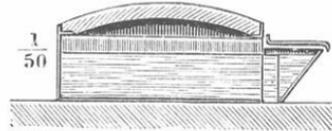


Fig. 216.



Fig. 217.

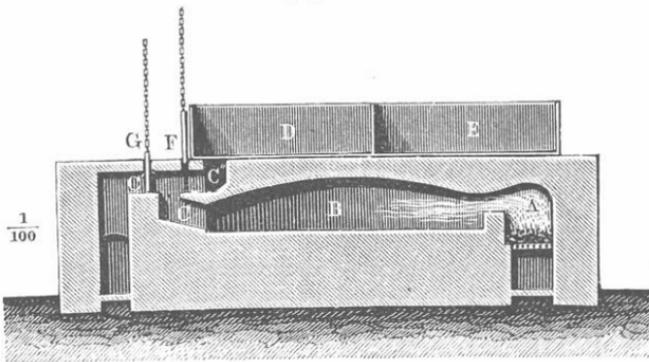


das bei den gewöhnlichen Oberfeuer-Pfannen unvermeidliche Verschmieren der Thürhölse mit Kalk oder Thon und die dadurch sehr leicht mögliche Verunreinigung der raffinirten Soda zu vermeiden.

Marseiller Ofen (Kauftisches Sodasalz).

Eine andere Art des Verdampfens mit Oberfeuer ist die in Frankreich sehr übliche in den Marseiller Ofen, Fig. 218; man erhält darin das sogenannte kaustische Sodasalz (sels de soude caustiques). Für carbonisirte Lauge ist dieser Ofen auch in Frankreich nicht gebräuchlich. Jeder Ofen hat dabei zwei Pfannen

Fig. 218.



D und *E*, welche unter einander communiciren und durch das Feuer des Ofens *ABC* mit erwärmt werden. Sie werden mit schon geklärter Lauge gefüllt und diese darin concentrirt, bis sie 33 bis 34° B. (= 30 bis 38° D.) (heiß ge=

messen) zeigt; darauf wird sie in das Innere des Ofens abgelassen. Die Sohle des Ofens besteht entweder aus Ziegeln oder aus Gußeisen. Im ersten Falle muß sie mit einer dicken Schicht schon getrockneten Sodasalzes bedeckt sein; im zweiten wendet man, da eine einzelne Platte leicht springen würde, kleine Gußeisenquadern an, welche so dicht als möglich an einander geschoben werden. (Dies ist in Frankreich kaum üblich.) Die Flamme kann durch den Fuchs *C* entweder nach dem Zuge *C'* geleitet werden, welcher direct nach dem Kamin führt, oder nach dem Zuge *C''*, welcher die Pfannen *D* und *E* heizt; die Schieber *G* und *F* ermöglichen es, das eine oder andere zu thun. Ehe man die Lauge einfließen läßt, muß man dafür sorgen, daß der Ofen sehr heiß wird; man läßt deshalb das Feuer direct nach *C'* gehen; wenn jetzt die Lauge einfließt, so verdampft sie sehr schnell und die Sohle ist bald mit einem halbflüssigen Teig oder Brei bedeckt. Von jetzt an rührt der Arbeiter das Feuer so wenig wie möglich an, um das Wegreißen von Flugasche zu hindern, die Hitze zu vermindern und eine klare und oxydirende Flamme zu haben; er schließt das Register *G* und öffnet *F*, so daß die Flamme unter den Pfannen circulirt. Die teigige Masse auf der Ofensohle bedeckt sich bald mit einer röthlichen Kruste, welche der Arbeiter mit einem eisernen Krähl zerbricht und durchharkt; er erneuert so die Oberflächen und erleichtert die Oxydation der organischen Substanzen, sowie des Schwefeleisennatriums. Sobald die Masse hart wird, ersetzt man den Krähl durch eine Krücke und häuft die ganze Masse an einer von dem Feuer entfernten Stelle auf. Die Temperatur soll jetzt den Schmelzpunkt des Bleies nicht übersteigen, und man muß Sorge tragen, daß das Salz nicht zum Schmelzen komme. Der Arbeiter zerdrückt und granulirt nun das Sodasalz so gut wie möglich; dieses wird inzwischen ganz weiß, und wenn die Operation beendet ist, so zieht man das Salz in eisenblechene Wagen aus und wirft es nach dem Erkalten durch ein eisernes Sieb oder Rost mit ziemlich großen Maschen (15 bis 20 mm Oeffnung); was darauf zurückbleibt, wird zer schlagen oder auf gußeisernen Mühlen gemahlen. Obwohl das auf diese Weise gewonnene Sodasalz sehr kaustisch ist und bei einer totalen Alkalinität von 82° Decr. (= 88,7 Proc. Na_2CO_3) oft 16° Kausticität hat (entsprechend mehr als 17 Proc. Na_2CO_3), so soll es doch bei guter Arbeit und guten Laugen an feuchter Luft nicht gelb und noch weniger schwarz werden.

Obige Beschreibung der Arbeit im Marzeiller Ofen ist aus Wurtz, Dictionnaire de Chimie II, 1586 (von E. Kopp); ich habe sie bei persönlichen Besuchen in französischen Fabriken durchaus bestätigt gefunden. Theils nach eigenen Beobachtungen, theils nach mir auf Privatwegen freundlichst zugekommenen Mittheilungen habe ich noch folgende Zusätze zu machen.

Um kaustisches Salz zu machen, macht man Schmelzoperationen mit 540 kg Sulfat und entsprechender Kreide und Kohle; die Schmelze wird in zwei Broden ausgezogen. Man laugt sie bei 40° aus, wobei die Gefäße nur an der Oberfläche mit Dampf erhitzt werden; die Lauge muß zwei bis drei Tage ruhen und wird ganz klar in die Pfannen abgezogen. Sie soll nur hell strohgelb sein und beim Erkalten weder grün noch braun werden; mit Kochsalz versetzt, soll kein Niederschlag von Schwefeleisen fallen. Wenn eine Probe solchen zeigt, so kann dem Uebelstande durch Zusatz von etwas Sulfat abgeholfen werden; zwar

wird dadurch die Grädigkeit der Soda etwas herabgemindert, aber das Eisensulfür wird gefällt, und die Soda wird schwer schmelzbar. Die Lauge darf höchstens 1 bis 1,3 Proc. Na_2S auf 100 Thle. trockenes Sodasalz enthalten. Es ist sehr darauf zu achten, daß sie in der Vorwärmpfanne nicht zum Sieden kommt und überhaupt nicht lange Zeit darin bleibt, weil sie sonst Eisen auflöst. Folgendes ist die Zusammensetzung einer Lauge, welche schönes weißes Salz von 86° Decr., wovon 17° kauftisch, ergab:

	Zm Liter g	Procent der Trockensubstanz
Na_2CO_3	155,75	68,20
NaOH	41,10	18,00
Na_2SO_4	15,71	6,88
Na_2S	4,45	1,45
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,07	0,03
NaCl	7,20	3,16
$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ zc.	4,12	1,80

Man läßt am besten nur genug Lauge in den Ofen fließen, um vier Operationen von je 300 kg Sodasalz in 24 Stunden zu machen; bei sehr guten Arbeitern kann man bis 500 kg gehen. In anderen Fabriken macht man nur drei Operationen täglich. Die Ofen sind ganz wie oben beschrieben eingerichtet; an jedem arbeiten zwei Mann. Wenn der Ofen und der Feuerherd beschickt worden sind, öffnet man die Register ganz voll, direct nach dem Kamin. Die Kohlen werden etwas mit Wasser besprengt. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden werden wieder Kohlen aufgegeben, vorher aber die Register so gestellt, daß die Flamme nur unter die Pfannen, nicht in den Ofen geht; darauf wird das schon an den Wänden und am Boden des Ofens angesammelte Salz losgemacht, nach hinten gestoßen und die Arbeitsthür wieder geschlossen. Jetzt läßt man die Flamme wieder durch den Ofen gehen. Nach 20 Minuten fängt die Lauge an, auf der Oberfläche zu erstarren; man stößt die Kruste mit der Krücke hinunter, schließt den Ofen wieder und wiederholt dieselbe Behandlung nach 10 Minuten; jetzt ist die Flüssigkeit größtentheils verdampft. Man schließt den Ofen wieder, und da jetzt das Feuer weniger Rauch giebt, so verringert man den Zug ein wenig und thut dies überhaupt nach jeder Bearbeitung, bis endlich das Register den Fuchs bis auf 10 cm Öffnung verschließt. Man operirt noch zweimal mit der Krücke, und erst zwei Stunden 10 Minuten bis zwei Stunden 20 Minuten nach Beschickung des Ofens mit frischer Lauge fängt man an, das Salz mit dem Spatel vom Boden und den Seiten loszumachen, worauf man mit der Krücke die Klumpen zerschlägt. Man schließt die Ofenthür und läßt das Feuer $\frac{1}{4}$ Stunde wirken, ehe man das Salz bearbeitet. Anfangs braucht man eine „Halbmond“ genannte, ziemlich starke Krücke, um die feuchte und schwere Masse zerdrücken zu können. Man bringt sie nach vorn und in die Nähe der Feuerbrücke und zertheilt sie dabei etwas; die Ofenthür wird wieder geschlossen und der hintere Theil der Ofensohle trocken gelassen. Jetzt (etwa $2\frac{3}{4}$ Stunden nach Anfang der Arbeit) fängt die Entschwefelung an. Man gebraucht dazu ein Spatel, ähnlich dem ersten, dessen

gekrümmter Theil aber länger und leichter ist. Damit breitet man das Salz auf der Ofensohle aus und wendet es um, indem man es von vorn nach hinten schafft und die Oberflächen fortwährend erneuert.

Wenn man etwas Hitze braucht, um die weniger fertigen Stellen auf höhere Temperatur zu bringen, so schließt man die Ofenthür zwei bis drei Minuten; aber das Feuer darf nach der zweiten Aufgabe von Kohlen (s. oben) nicht mehr berührt werden. Damit es gut fortbrennt, muß man recht fette Steinkohlen nehmen; am besten bewähren sich die mit Pech gemachten Briquettes, welche eine lang andauernde Hitze geben und dabei gar kein Schüren verlangen. Man braucht etwa 80 kg gute Kohlen auf 100 kg Sodasalz.

Nach etwa dreistündiger Arbeit ist die Entschwefelung beendet: ob dies der Fall ist, versucht der Arbeiter mittelst einer alkalischen Bleilösung, welche die Soda nicht bräunen darf. Die Operation ist um so schwieriger, je mehr unzersetztes Chlornatrium und je mehr Nagnatron in der Masse ist; dieselbe wird dadurch leichter schmelzbar; die geschmolzenen Theile umhüllen die ungeschmolzenen und schützen sie vor der Wirkung der Feuerluft. Das Salz wird ausgezogen, erkalten gelassen und durchgeseiht (s. oben).

Die Operation dauert im Ganzen etwa sechs Stunden für Posten von 600 kg oder 12 Stunden für solche von 1200 kg. Man macht deshalb kleinere Posten, die sich besser durcharbeiten lassen; Arbeitslohn und Kostenverbrauch sind ja die gleichen. Ein guter Arbeiter kann sogar 1500 bis 1600 kg pro Schicht machen.

Die Temperatur des Ofens ist ungefähr die des schmelzenden Bleies, nur bei der Entschwefelung etwas höher, darf aber nie bis zum Schmelzen des Salzes gehen.

Zu Obigem seien aus der französischen Ausgabe meines Werkes (3, 2, ff.) folgende von Naville aus dessen Praxis stammende Zusätze gemacht. Die Sohle des Marzeiller Ofens ist eine an beiden Enden abgestumpfte Ellipse, 3 m breit in der Mitte und 1,40 m an den Enden, 4,50 m lang; Höhe der geraden Seitenmauern bis zum Gewölbeanfang 80 cm, Höhe der Feuerbrücke über dem Arbeitsherd 70 cm, über dem Feuervrost 1,15 m, Dicke der Feuerbrücke 75 cm; Fuchsbrücke ebenso. Es ist nur eine Arbeitsöffnung vorhanden. Das Gewölbe setzt sich (abweichend von der Fig. 218) regelmäßig über die Feuer- und Fuchsbrücke fort. Der Kofst ist 1,70 lang und 0,60 m breit. Die Pfannen stehen nicht, wie in der Zeichnung, direct auf dem Ofengewölbe, sondern sind von demselben durch einen Zugcanal mit kleinen Scheidemauern getrennt; am besten stellt man sie überhaupt hinter den Ofen. Ein Ofen von den angeführten Abmessungen setzt in 24 Stunden 1000 bis 1200 kg Sodasalz durch; man trifft aber auch kleinere Ofen an. Wenn die Pfannen, wie gewöhnlich, die ganze Verdampfung besorgen sollen, so müssen sie eine 1½ bis 2 mal so große Verdampfungsfläche wie die Ofensohle haben.

In allen Fällen ist die Feuerung so eingerichtet, daß man die Gase entweder aus dem Ofen direct in den Kamin oder aber unter die Pfannen gehen lassen kann; zuweilen auch (wie in der Zeichnung) so, daß man die Pfanne vom Feuerherde, statt über den Arbeitsherd, direct unter die Pfanne gehen lassen kann,

wozu man einen Schieber von Chamotte haben muß. Der Zweck dieser Einrichtung ist der, während der Beschickung des Feuerherdes mit frischer Kohle eine Verunreinigung der Masse im Ofen durch Kohlenstaub zu vermeiden.

Um weißes kauftisches Salz zu erhalten, muß man die Rohsoda mit Ueberschuß an kohlen-saurem Kalk schmelzen; eine gute Mischung dafür ist: 100 Sulfat, 102 Kalkstein mit 3 bis 4 Wasser, 38 bis 45 Kohle, je nach deren Qualität. Manche Fabriken verwenden weniger Kalkstein zu der Mischung, setzen aber einige Procent Aetzalkal beim Auslaugen zu, oder noch besser 1 bis 2 kg Kalkhydrat auf 100 Liter Lauge in den Klärkästen. Eine Entschwefelung der Lauge mit Metallsalzen wird in der Regel für den vorliegenden Zweck nicht vorgenommen.

Die Laugen sollen in den Pfannen schnell, aber nicht beim Siedepunkte verdampft werden; gekochte Laugen geben nie so schönes kauftisches Salz, vielleicht weil dann zu viel Schwefeleisen in Auflösung (oder in Suspension) geht. Jedensfalls muß man diese vorher klären, was sonst nicht nöthig ist. Als Anzeichen für genügende Stärke der Lauge dient nicht das Aräometer, sondern eine Salzhaut. Schwächere Lauge darf man nie (wie die Arbeiter zur Beschleunigung gern thun) in den Ofen einlassen, da diese die Salzsicht auf der Sohle auflöst und in das Mauerwerk eindringt. Auch darf man nie Laugen in einen zu kalten Ofen einlassen.

Man läßt in den Pfannen jedenfalls immer eine 20 bis 25 cm tiefe Laugenschicht stehen, da diese unterste Schicht trübe ist, und man damit gelbes Sodasalz bekommt, der Schlamm wird etwa einmal wöchentlich ausgeräumt und die Pfannen öfters von Krusten befreit.

Auch der Ofen muß von Zeit zu Zeit (alle ein bis zwei Wochen) von den sich stark ansammelnden Krusten befreit werden. Dies geschieht dadurch, daß man ihn stark erhitzt, bis die der Feuerbrücke nächsten Theile der Krusten erweichen, worauf der Arbeiter sie mit der Krücke in Stücken losbricht und auszieht, ehe sie wieder zusammenschmelzen kann. Von Zeit zu Zeit schließt er die Arbeitsthür, um den Ofen wieder heißer werden zu lassen. Am spätesten werden die Krusten in der Mitte lose. Diese Arbeit ist lang und schwierig, namentlich auch für das Mauerwerk schädlich. Sie dauert sechs Stunden, worauf man sechs Stunden abkühlen läßt, ehe man die Arbeit wieder beginnt. Man bekommt etwa 800 bis 1600 kg Krusten, die man am einfachsten wieder durch die Auslaugekästen hindurchgehen läßt. Die ersten zwei oder drei Posten nach dieser Arbeit sind nicht ganz so gut, und die Lauge dringt eher in die Ofensohle ein.

Der Verbrauch an Kohlen für das Eindampfen und Calciniren im Mar-seiller Ofen beträgt eher weniger als 100 Thle. auf 100 Thle. Sodasalz, falls das gesammte Eindampfen durch das Ofenfeuer bewirkt wird; bei besonders ge-feuertem Pfannen und schlechter Kohle kann er auf 130 bis 140 Thle. steigen. An Arbeitslohn bezahlte man in den 70er Jahren pro 100 kg Soda 45 bis 55 Centimes, wofür der Arbeiter auch die Reinigung des Ofens von den Krusten übernehmen muß. Da ein mäßig geschickter Arbeiter täglich 1200 kg, ein geschickter aber bis 1600 kg Sodasalz in 12 Stunden fertig bringt, so ist Obiges ein sehr guter Lohn. Für 100 kg kauftisches Sodasalz braucht man im Mittel 247 kg Rohsoda.

Man kann das kauftische Sodafalz auf 87° Decr. = 94 Proc. Na₂CO₃ bringen, kommt aber meist nicht so hoch. Verkauft wird es als „80 bis 85 grädiges“, d. i. äquivalent mit 86½ bis 92 Proc. Na₂CO₃; in Wirklichkeit hat es wohl immer nur 80° Decr. (= 86½ deutsche Grad), und wird auf diesen Liter durch Beimischung von getrocknetem Kochsals reducirt.

Folgendes sind Analysen von französischen kauftischen Sodafalzen, von Maville aus Handelsproducten angestellt.

	Plan d'Arén		Raffuen	Thann	Saint Gobain		Salin- dres
	a	b			Ghauny	S. Fons	
Grade Decroizilles .	83,50	80,25	80,50	82,10	80,00	82,40	80,25
Grade, kauftische . . .	24,00	22,25	12,25	10,00	21,50	17,60	17,75
Na ₂ CO ₃	63,06	61,04	72,81	77,55	62,93	70,43	67,30
NaOH	19,59	18,26	10,00	8,16	17,55	14,36	14,48
Na ₂ SO ₃	0,06	0,06	0,08	0,08	0,03	0,01	0,04
Na ₂ SO ₄	8,12	7,97	12,15	9,55	6,16	7,71	8,16
NaCl	4,70	8,11	2,17	3,10	10,12	4,88	6,84
Al ₂ O ₃ , 3 Na ₂ O . . .	1,32	1,06	0,88	0,05	Spur	0,07	0,95
Na ₂ SiO ₃	0,21	—	0,03	0,11	0,28	0,01	0,15
Fe ₂ O ₃	0,03	0,04	0,02	0,01	0,02	0,04	0,02
Unlösliches	0,08	0,10	0,21	0,05	0,10	0,25	0,22
Wasser und Verlust .	2,83	2,76	1,65	1,34	2,81	2,21	1,84
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Das kauftische Sodafalz wird in Frankreich vorzugsweise zum Waschen von Leibwäsche gebraucht, wozu es vollkommen weiß und möglichst eisenfrei sein soll; eine geringere Qualität zur Darstellung von Eau de Savel. Die Fabrication der ganz analogen „caustic soda-ash“ in England wird weiter unten beschrieben werden.

Pfannen mit Unterfeuer.

Die Pfannen mit Unterfeuer sind weit verbreiteter als diejenigen mit Oberfeuer in Frankreich und Deutschland und finden sich auch in vielen englischen Fabriken vor, namentlich in denjenigen, welche kauftische Soda machen; am Tyne jedoch sind alle Fabriken mit oberflächlichen Pfannen versehen, und auch in den Lancashire Fabriken findet man viele derselben; namentlich sind die Cylinderöfen wohl meist mit Oberfeuer-Pfannen versehen. Die Verdampfung mit Unterfeuer hat den Nachtheil gegenüber dem Oberfeuer, daß die Pfannen weit mehr leiden, daß man mehr Arbeit hat, und daß die Wärme weniger vollständig ausgenutzt wird (vgl. S. 463); dagegen hat sie den Vortheil, daß die Laugen weniger verunreinigt werden, und daß man namentlich auch die einzelnen Producte der Verdampfung systematischer von einander trennen kann. Letzteres geht

übrigens auch bei Oberfeuer gut an, obwohl es nicht so regelmäßig ausgeübt wird. Allerdings ist es leichter, bei Unterpfannen schöne weiße Soda zu machen, als mit Oberfeuer. Die gewöhnliche englische Soda ist viel schlechter in der Farbe, aber einige wenige englische, ausschließlich mit Oberfeuer und sogar mit rotirenden Oefen arbeitende, sowie andere deutsche und französische Fabriken mit ähnlicher Arbeitsweise erzielen ebenfalls eine so gute weiße Soda, als die mit Unterfeuer arbeitenden Fabriken; es ist also doch schließlich eine Sache sorgfältiger Arbeit.

Als Verdampfpfannen für Unterfeuer benutzt man namentlich in Deutschland Pfannen mit flachem Boden von ganz ähnlichem Bau wie die beim Versieden des Salzes dienenden, z. B. 7 bis 10 m lang, $2\frac{1}{2}$ bis 3 m breit und

Fig. 219.

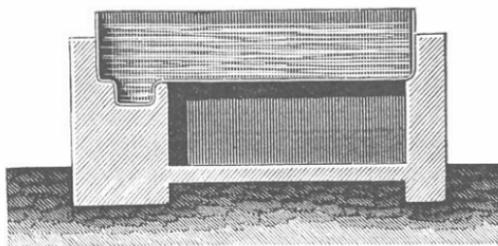
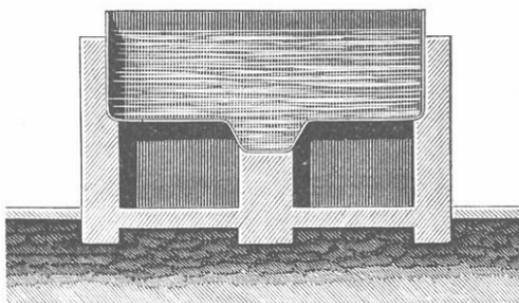


Fig. 220.



etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ m tief. In der einen Längsseite der Pfannen, welche den Feuerungen gegenüber liegt, ist hin und wieder eine Rinne am Boden angebracht, welche dazu dient, das Herausnehmen des ausgeschiedenen Rohsalzes zu erleichtern (s. Fig. 219); in anderen Fällen findet man eine centrale Rinne (Fig. 220); diese Vorrichtung leitet schon zu den Bootpfannen über, kommt diesen aber an Zweckmäßigkeit nicht gleich.

Die Pfannen haben übrigens in der Mehrzahl der Fabriken ganz ebene Böden; sie werden in ganz ähnlicher Weise wie Salzpflanzen gefeuert, entweder durch besondere Feuerherde, oder durch die Abhige eines Sodaofens; man kann dabei selbstredend alles Raffinement anwenden, das man bei Salzpflanzen in Bezug auf zweckmäßige Konstruktion, Anlage der Rüge etc. erfunden hat. Wie diese, haben sie auch zuweilen einen Brodem-Fang, welcher freilich beim Arbeiten darin sehr hinderlich ist.

Häufig wird deshalb der Brodem-Fang ganz weggelassen; besser ist es, einen solchen in etwa 0,6 m Entfernung von dem Pfannenrande anzubringen, welcher nur $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{6}$ der Pfannenoberfläche einnimmt; wenn man ihn mit einem möglichst hohen (hölzernen) Schlot versieht, so verrichtet er seinen Dienst, die Dunstwolken abzusaugen, fast ganz vollkommen und hindert dabei die Arbeit in der Pfanne wenig oder gar nicht.

Das sich bei der Verdampfung ausscheidende Salz legt sich hier naturgemäß meist am Boden fest, und zwar mehr um die Ränder herum, weil diese nicht

direct vom Feuer bestrichen werden, und das Kochen dort nicht so heftig ist. Das Salz würde nun sehr bald am Pfannenboden festbrennen, und dieser würde von dem Feuer in kürzester Zeit zerstört werden, wenn man nicht beständig mit scharfen Eisen das Salz von ihm löstieße und nach den weniger heißen Stellen schaffte. Die in Fig. 219 abgebildete Seitenrinne ist sehr unzuweckmäßig angelegt, weil sie dem Salze erst gerade Gelegenheit giebt, sich darin festzubacken, und man fortwährend darin herumarbeiten muß, um dies zu hindern. Besser ist schon die Rinne in Fig. 220, welche dem directen Feuer nicht ausgesetzt ist; doch ist eine solche Rinne wieder schwerer zugänglich und überhaupt sind sie stets erstens viel zu klein, und zweitens durch die dabei nöthige Anwendung von Winkeleisen und zahlreichen Nieten höchst verwundbare Punkte, was Zerstörbarkeit durch das Feuer und Lecken betrifft. Uebrigens läßt sich der Boden nur dann von Salz freihalten, wenn alle Nieten vollständig versenkte Köpfe haben, damit das Werkzeug nicht daran anstößt. Dies ist hier sehr viel wichtiger, als bei den Pfannen mit Oberfeuer (vgl. S. 437).

Man arbeitet bei diesen Pfannen so, daß man das sich abscheidende Salz immer mit einer Krücke nach der Rinne zu zieht, und so oft diese voll ist, das Salz mit einer ihr entsprechend gebogenen, siebartig durchlöcherten Schaufel vorsichtig ausschöpft, und in einen Trichter wirft, aus dem die Mutterlauge immer wieder in die Pfanne zurückläuft. Wenn die Pfanne halb leer geworden ist, läßt man Lauge nachlaufen. Gewöhnlich füllt man in 24 Stunden die Pfanne zweimal und schöpft viermal Salz aus. Man setzt den Zusatz von Lauge und das Eindampfen fort, bis die Mutterlauge das sich abscheidende Salz zu sehr verunreinigt; je nach der Reinheit der Kochlaugen kann dies 8 bis 24 Tage lang dauern. Man verarbeitet die dann bleibende Mutterlauge besonders, in ähnlicher Weise wie man es für kaustische Soda thut.

Wenn man nicht die sich an der Oberfläche der Lauge bildende Kruste fortwährend zer schlägt, was sehr viel Arbeit macht, so geht die Verdampfung sehr langsam von statten; mechanische Hilfsmittel sind deshalb hier am Platze, wie sie bei Thelen's Pfanne angebracht sind (s. unten).

Auch sollte es wohl möglich sein, in die Rinnen ein ihnen entsprechend gebogenes Sieb einzulegen, welches sich mit Salz füllen würde, statt daß dieses den Pfannenboden selbst berührte, und welches von Zeit zu Zeit an Ketten aufgehoben und entleert würde. Eine ähnliche Einrichtung habe ich in meinem Werke über Steinkohlentheer und Ammoniak (3. Aufl. 1888), S. 524, für Ammoniumsulfat angegeben.

Viele Vorzüge vor den flachen oder mit Rinnen versehenen Pfannen haben die von Gamble erfundenen Bootpfannen, welche ihres kiel förmig gebogenen Bodens wegen so genannt werden. Der Zweck derselben ist der, das Salz sich sämmtlich auf diesem Boden sammeln zu lassen, welcher vom Feuer gar nicht berührt wird, also auch durch das Salz nicht beschädigt werden kann. Dieser Zweck wird durch die Gestalt, welche den Pfannen gegeben ist, ungemein viel besser erreicht, als durch die Pfannen mit centraler Rinne (Fig. 220). An den schiefen Wänden der Pfanne gleitet nämlich das Salz von selbst hinunter und wird auch ohnehin beim Kochen naturgemäß von vornherein mehr in dem weniger

stark kochenden Mitteltheil abgelagert. Endlich ist auch die Construction der Pfannen eine solche, daß die bei den Rinnen hervorgehobenen Uebelstände durch
Fig. 221.

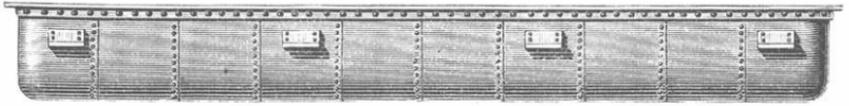


Fig. 223.

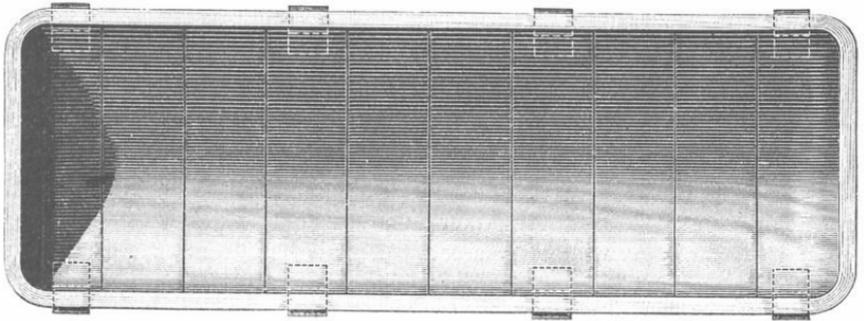


Fig. 222.

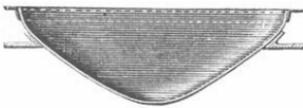


Fig. 224.

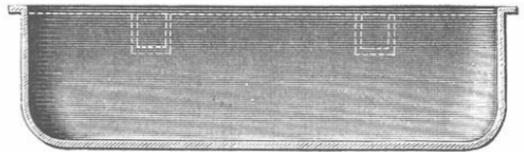
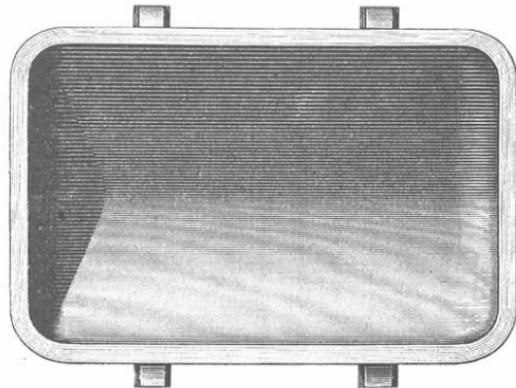
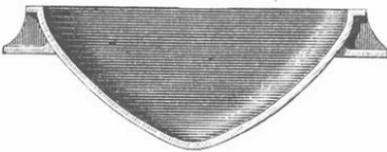


Fig. 226.

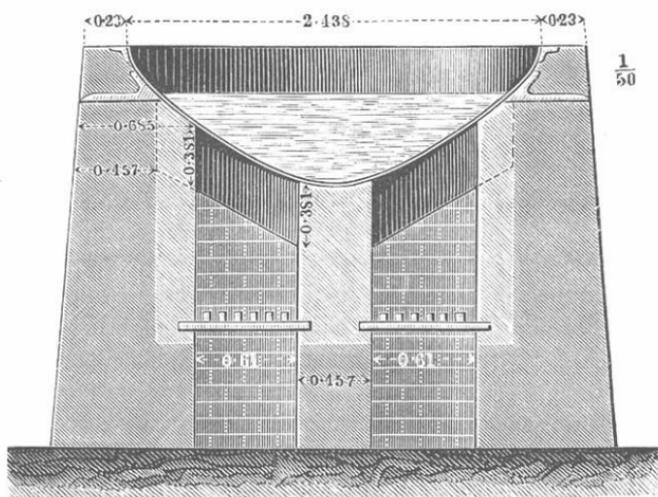
Fig. 225.



Winkelleisen und Nieten ganz wegfallen. Es ist merkwürdig, daß trotz der großen Vorzüge der Bootpfannen vor denjenigen mit flachen Böden, welchen irgend welche Nachtheile durchaus nicht entgegenzustehen scheinen, und trotzdem sie in

ganz England die allein üblichen für Unterfeuer sind, man in Deutschland lange Zeit an den flachbodigen Pfannen festgehalten hat. Der einzige verständliche Grund davon ist der, daß die letzteren leichter zu construiren und zu repariren sind, als Bootpfannen. Diese werden sowohl in Gußeisen als in Schmiedeeisen ausgeführt, meist für verschiedene Zwecke, wie bei der Fabrication der kaustischen Soda ersichtlich werden wird. Die ersteren sind in Fig. 221 bis 223, die letzteren in Fig. 224 bis 226 gezeichnet. Für das Verdampfen von Rohsodalangen, um daraus Sodasalz zu machen, nimmt man meist schmiedeiserne Pfannen, welche sich viel größer, namentlich auch länger als die gußeisernen machen lassen und daher eine bessere Ausnutzung des Feuers gestatten. Sie werden aus Blech von 9 mm Stärke gemacht, und zwar mit folgenden Vorsichtsmaßregeln: Die Bleche des Bodens und der Seiten müssen so wenig Nähte wie möglich, also in der ganzen Pfanne keine Längsnaht, oder höchstens eine solche in der Mitte des

Fig. 227.



Bodens haben; die Querstöße müssen so angeordnet sein, daß der Ueberstand des dem Feuer näheren Bleches nach unten kommt, die Flamme also nicht in die Stemmnaht hineinschlägt. In vielen Fällen läßt man, um Rieten zu vermeiden, den ganzen Theil der Pfanne, welcher über dem Feuerroste liegt, auf eine Länge von 1,5 bis 1,8 m und die ganze Querbreite, also meist erheblich über 3 m, aus einem Stück machen, wozu freilich nur zwei Eisenwerke Englands (die Lowmoor Iron Works und Bowling Iron Works) hinreichend große Bleche liefern können. Einige Lappen werden an den Seiten angenietet, um die Pfanne auf dem Mauerwerk zu tragen, und ein Winkelisen um den Derrand herum dient zu gleichem Zwecke und zur Versteifung. Diese Pfannen können von beliebiger Größe gemacht werden; eine sehr gewöhnliche Dimension ist die hier gezeichnete, nämlich 7,6 m lang, 2,44 m breit und 0,84 m tief.

Obwohl die gußeisernen Bootpfannen (Fig. 224 bis 226) gewöhnlich nur da angewendet werden, wo man kaustische Soda macht, so soll doch des

Zusammenhanges wegen das Nöthige hier gleich gesagt werden. Man kann diese natürlich nur von beschränkten Dimensionen machen, da sie durchaus aus einem Stücke bestehen müssen; die gewöhnliche Dimension ist die hier gezeichnete, nämlich im Lichten 3,757 m lang, 2,438 m breit und 1,066 m tief, bei 50 mm Metallstärke; nur wenige Gießereien vermögen Pfannen schon bei solcher Größe fehlerfrei und zu mäßigem Preise zu gießen. Die meisten kommen von der Widnes Foundry Company zu Widnes und R. Daglish u. Co. zu St. Helens.

Die Einmauerung der Bootpfannen geschieht neuerdings stets auf die in Fig. 227 (a. v. S.) dargestellte Art und Weise, nicht, wie dies in den bisherigen Werken gezeigt ist, so, daß die Pfanne auf einem durchbrochenen Feuer gewölbe ruht; man hat dies längst aufgegeben, weil dabei zu viel Kohlen verschwendet werden. Es sind zwei parallele Feuerungen vorhanden, je 0,61 breit und 1,22 m lang, zuweilen ein wenig länger; zwischen diesen steht ein 0,457 m starker Pfeiler, welcher sich durch die ganze Pfanne entlang zieht, dem Boden derselben als Stütze dient und das Feuer von ihm abhält. Die Seitenwand der Feuerung zieht sich schief aufwärts, parallel mit dem Pfannenboden und in einem Abstände von 0,381 m von demselben, und das Mauerwerk setzt sich genau in derselben Höhe der ganzen Länge der Pfanne nach fort, wodurch also unter dieser zwei Feuerzüge von gleicher Höhe (0,381 m) gebildet werden, welche aber etwas höher hinauf steigen, als in dem Feuerraume selbst, nämlich, der Abschrägung entlang gemessen, 0,990 m breit sind. Bis zu dieser Höhe muß die Flüssigkeit mindestens stehen, wie es in der Figur gezeigt ist. Hinten vereinigen sich die Züge wieder, um in den Kamin zu gehen; sehr häufig, bei den kürzeren gußeisernen Pfannen wohl regelmäÙig, bestreicht die Flamme aber zuerst noch eine andere, in ganz gleicher Weise eingemauerte Bootpfanne. Häufig bringt man drei oder vier Sättel von 0,15 m Höhe auf dem Boden der Zugcanäle an, deren Oberseite ebenfalls parallel mit dem Pfannenboden läuft, also nur noch 0,23 m von ihm entfernt ist; dadurch soll die Flamme näher an diesen gedrängt werden.

Diesigen Bootpfannen, welche durch die Abhize der Sodasöfen geheizt werden, sind ganz ebenso eingemauert, wie es hier gezeigt worden ist, nur daß natürlich die Feuerungen überhaupt wegfallen.

Defsters sind auch, bei sonst gleicher Einmauerung der Pfannen auf drei Längspfeilern, die Feuerungen als Verlängerungen der beiden Züge vorn angebaut und natürlich dann überwölbt; sie haben dann jede einen Kofst von 0,685 m Breite und 1,37 m Länge.

Die Bootpfannen werden stets zum Soggen (fishing) benutzt, was bei ihnen, wegen des freien Raumes, sehr viel leichter von statten geht, als in den oben beschriebenen Soggpfannen mit Oberfeuer. In England hat man auch meist keine Brodem-Fänge dicht über ihnen, sondern läßt den Dampf durch Dachreiter u. dgl. abziehen.

Man zieht also in diesen Pfannen das sich ausscheidende Salz aus, und zwar je nach der Grädigkeit der Soda, welche man zu erreichen wünscht, bis zu einem mehr oder weniger weitgehenden Punkte, unter öfterem Nachfüllen von Lauge; wenn man den betreffenden Punkt erreicht hat, wo das ausgefoggte Rohsalz nicht mehr rein genug ist, dampft man entweder die Mutterlauge

(Kohlauge) vollständig zur Trockniß ein, um daraus ein „kaustisches Sodasalz“ zu machen, oder man verarbeitet sie auf „kaustische Soda“ selbst, wie es später beschrieben werden wird; oder man carbonisirt sie mit Kohlensäure, wie es zu Ende dieses Capitels erläutert ist.

Das durchschnittliche Volumengewicht der rothen Laugen bei diesem Prozesse ist 1,315; wenn sie direct eingedampft werden sollen, so benutzt man in Lancashire dazu zuweilen noch einen Ofen mit vertiefter Sohle, dessen Arbeitsthuir, welche auf halbe Höhe der Oeffnung reicht, dicht verschlossen ist, und verdampft darin die Laugen, gewöhnlich mit Zusatz von etwas frischer Kohlauge, bis ein ziemlich steifer Brei entstanden ist. Alsdann entfernt man die Arbeitsthuir und macht die Beschickung wie in einem gewöhnlichen Calcinirofen fertig; man erhält dabei „kaustisches Sodasalz“ (caustic ash) von ungefähr 50 englischen (= 85 deutschen) Graden, wovon etwa acht bis zehn englische Grade als NaOH vorhanden sind. Wie man sieht, entspricht dieses ganz dem französischen Salze, dessen Fabrication oben S. 547 ff. genau beschrieben ist; in England, wo man in viel roherer Weise arbeitet, ist das Product ganz mißfarbig, während das französische sel caustique sehr schön weiß ist.

Eine noch systematischere Trennung der verschiedenen Producte als oben beschrieben, wird (oder wurde 1862, nach Hofmann's Report by the Juries, p. 27) von Kuhlmann ausgeführt. In einer Pfanne, an deren Seiten die betreffenden Höhen durch Marken bezeichnet sind, wird die ursprüngliche Kohlauge von 1,286 Volumgewicht zuerst auf sieben Zwölftel ihres Volums eingedampft, und das inzwischen ausgefallene Salz ausgefogg't, welches dann eine ungemein reine Soda von 96 Proc. Na_2CO_3 giebt. Wenn das Uebrigbleibende wieder auf drei Siebentel seines Volums verdampft und das Salz dann ausgefogg't wird, so bekommt man ein Product, welches der gewöhnlichen 85procentigen Soda des Handels gleichkommt. Der Rückstand, in einem Ofen eingetrocknet, giebt dann sehr kaustisches Sodasalz, beladen mit allen löslichen Verunreinigungen der Lauge.

Genauere Untersuchungen über diesen Gegenstand sind von Kolb angestellt worden (Ann. chim. phys. 10, 106; Wagner's Jahresb. f. 1867, S. 184). Nach ihm scheiden sich die einzelnen Salze nicht ganz in der durch die Menge und Löslichkeit derselben bedingten Reihenfolge ab, weil sie einen gegenseitigen Einfluß auf ihre Löslichkeit ausüben, wenn sie in einer Lauge gemeinschaftlich vorkommen. Als man z. B. eine Lauge (a) bis zur ersten Salzausscheidung concentrirte und dann bei sieben verschiedenen Concentrationsgraden Proben des ausgeschiedenen Salzes nahm (das Volum der Lauge an dem Punkte, wo die erste Salzausscheidung eintrat, = 100 gerechnet), so ergaben jene Salze folgende Zusammensetzung:

	Lauge a = 100 Vol.	Rückständiges Volum der Lauge a zur Zeit der Probenahme, in Procenten						
		27	24	20	15	10	5	2,5
Natriumcarbonat . . .	81,6	88,2	90,4	88,8	85,2	71,3	67,1	43,3
Natronhydrat . . .	8,2	2,9	4,0	5,7	8,0	10,6	14,3	27,7
Schwefelnatrium . . .	0,1	Spur	Spur	Spur	Spur	0,01	0,35	1,3
Chlornatrium	5,9	2,8	2,6	2,7	4,3	6,4	9,3	20,3
Natriumsulfat	4,3	1,4	1,5	1,4	2,5	9,8	6,8	2,6
Kiesel- und Thonerde .	1,2	2,2	0,9	0,8	0,6	1,2	1,1	4,6
Schwefeleisen.		Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	0,1	0,2
	101,3	99,5	99,4	99,4	100,6	99,3	99,0	100,0

Das Salz in der letzten Spalte ist ganz unreines rothes Mutterlauge-salz.

Im Allgemeinen kann man aus diesen Analysen folgende Regeln ableiten: In Lauge, welche zugleich mit Natriumcarbonat (als Hauptbestandtheil) Natriumhydrat, Chlornatrium und Natriumsulfat enthalten, wird bei zunehmender Concentration zunächst das letzte Salz als Begleiter des Natriumcarbonats zunehmen; dagegen bleibt das Kochsalz bis fast ganz zuletzt in der Lauge. Je kaustischer die Lauge, um so vollständiger scheiden sich sowohl Sulfat wie Chlorid aus, und das sich in der Mutterlauge anhäufende Natriumhydrat bewirkt zuletzt fast vollständige Ausscheidung sämmtlicher übrigen Salze. (Dies ist in der Fabrication der kaustischen Soda schon lange bekannt gewesen, und wird bei dieser näher beschrieben werden.) Was die ausgefoggten Salze im Näheren betrifft, so beschreibt die Fällung der Soda, welche anfangs noch durch das Sulfat beeinflusst wird, eine aufsteigende Linie, die sich lange Zeit stationär hält, wenn das Sulfat nur in geringer Menge vorhanden war; die Linie fällt dagegen schnell ab, sobald das Kochsalz und das Natriumhydrat ihre Wirkung äußern. Wenn die Soda aus kochsalzfreiem Sulfat fabricirt worden war, so sind die zuerst ausgefoggten Salze ärmer an Natriumcarbonat, als die folgenden. Enthält dagegen das Sulfat, und mithin die Sodalaug, viel Kochsalz, so sind die anfänglich sich ausscheidenden Salze am iodreichsten; hierauf nimmt der Gehalt ab, bis durch das Natriumhydrat endlich alles Kochsalz ausgeschieden worden ist, worauf der ursprüngliche Sodagehalt wieder zum Vorschein kommt. Ist endlich die Lauge gleichzeitig reich an Sulfat und an Kochsalz, so steigert sich der anfänglich schwache Sodagehalt in Folge der Abcheidung des Sulfats, bleibt eine kurze Zeit stationär und nimmt hierauf durch den Einfluß des Kochsalzes wieder ab.

Folgende Tabelle (aus Payen's Précis 1877, I, 468) giebt eine Idee von der Zusammensetzung der successiv ausgeschiedenen, ausgefoggten und calcinirten Soda und der Mutterlauge:

	1	2	3	4	5	6
Alkalimetrischer Titer nach Decroizilles	92	89,5	82,5	78,2	60,5	74
Kaustischer Titer nach Decroizilles	1	2	10	17,2	30,00	73
Deutsche alkalimetrische Grade (= Proc. von Na_2CO_3)	99,5	96,8	89,25	84,6	65,5	80,0
Na_2CO_3	98,20	94,60	77,42	70,61	33,00	1,16
NaOH	0,80	1,60	8,16	14,03	24,50	29,10
Na_2SO_4	0,50	0,80	7,15	8,06	3,30	1,00
NaCl	0,50	9,90	7,10	7,10	33,30	11,07
Eisen, Kieselerde, Thonerde, oxydirbarer Schwefel	—	0,05	0,17	0,21	5,90	1,04
Unlösliches	—	2,05	—	—	—	—
Wasser	—	—	—	—	—	56,63

Die Salze 1 und 2 geben ein Sodasalz von 60° Decr., 3 und 4 ein solches von 84 oder 85 bis 80° ; 5 ein schwaches, sehr kaustisches Salz; 6 ist die rothe Mutterlauge.

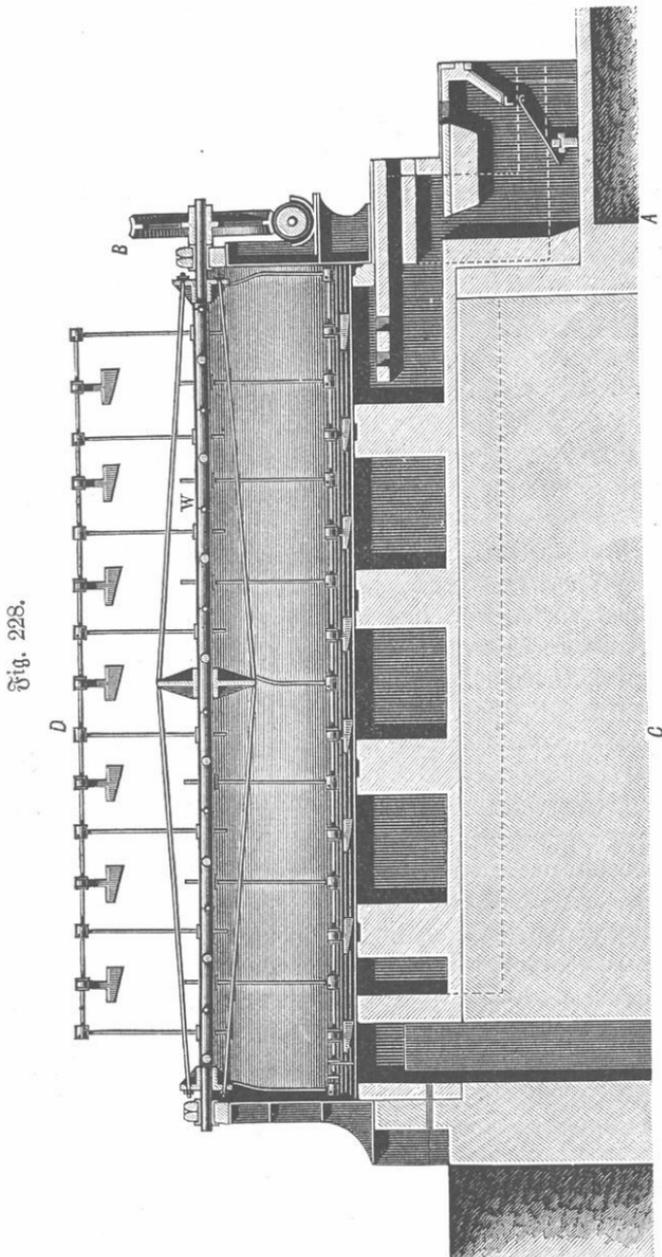
Ganz selbstverständlich ist es, daß man Sodalaugenverdampfpfannen auch mit irgend welcher anderen Abhize, als derjenigen von Sodaschmelzöfen heizen kann, und sei hier nur erwähnt, daß in der Praxis die Sichtgase von Koksöfen und selbst von Eisenhohöfen zu diesem Zwecke gebraucht worden sind (in Wallfend und in Walker bei Newcastle).

Verdampfpfannen mit mechanischer Einrichtung.

Zur Erleichterung der Bedienung der Pfannen, sowohl um sie vor dem Anbrennen von Salz zu schützen, als auch um die Entfernung des Salzes durch Soggen vollkommener als durch Handarbeit zu erreichen, sind verschiedene Einrichtungen construirt worden.

Der Hauptnachtheil der Pfannen mit Unterfeuer, das Ansetzen von Salz an den Boden, wird durch die von Thelen vorgeschlagene Anbringung von beweglichen Schaufeln vermieden, welche Hasenclever (Chem. Ind. 1878, S. 9) beschreibt, und welche in Fig. 228 bis 231 abgebildet ist. Fig. 228 ist ein Längsschnitt, Fig. 230 ein Grundriß, Fig. 229 ein Querschnitt nach AB , Fig. 231 ein solcher nach CD . Auf den gußeisernen Kopfpfatten der halbrunden Pfanne ruht in zwei Lagerstühlen die Welle W , welche durch die Schnecke E bewegt wird. An den Stangen F , welche durch Arme unterstützt und mit der Hauptachse verbunden sind, befindet sich ein System von freihängenden schräg stehenden Schaufeln oder Kratzern G . Dieselben berühren beim Durchgang durch die Lauge den Boden der Pfanne und bewirken ein Fortschieben des ausgeschiedenen Salzes gegen das Ende hin. Die Kratzer G sind in solcher Anzahl angebracht, daß kein Punkt der Pfanne bei jedesmaliger Umdrehung der Welle W unberührt bleibt. Sind die Salze am Ende der Pfanne angelangt, so werden sie dort von

einer freihängenden Schaufel ohne Boden ausgeschöpft. Die Seitenwände dieser Schaufel sind nach der Rundung der Pfanne geformt, so daß einem seitlichen



Entweichen der Salze, welche von der Pfanne gefaßt sind, vorbeugt wird. Ein Heizer genügt für vier Apparate; etwa $\frac{1}{6}$ Pferdekraft für den Rührapparat.

Wenn vorgewärmte Lauge einfließt, so können pro 24 Stunden 1800 bis 2000 kg Sodasalz mit einer Pfanne gewonnen werden. Von diesen Pfannen ist in der Rheinania zu Stolberg eine ganze Anzahl thätig; sie haben sich sehr gut bewährt und sind in vielen anderen Fabriken verbreitet.

Fig. 229.

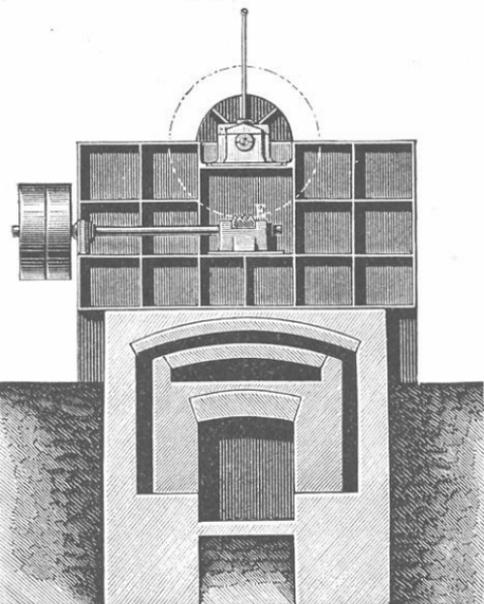


Fig. 231.

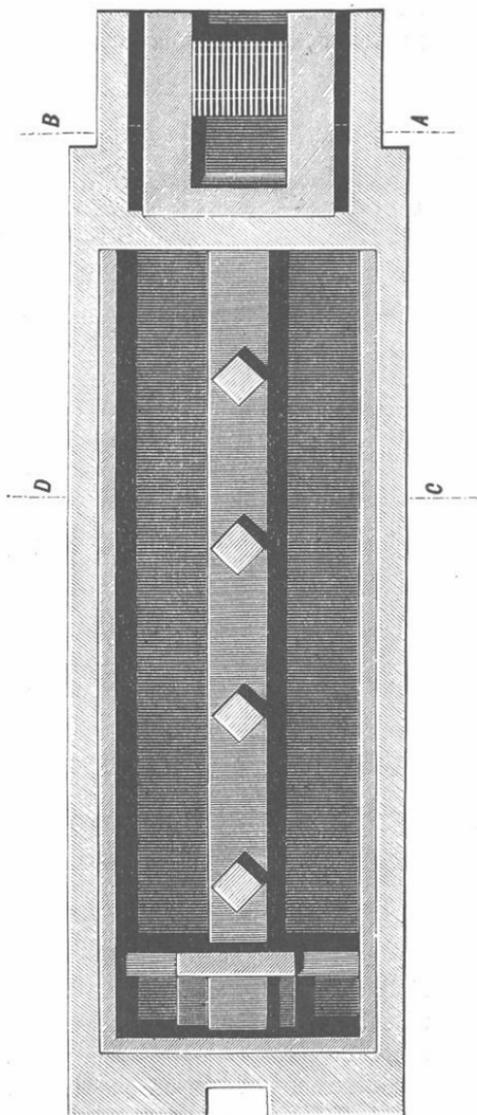
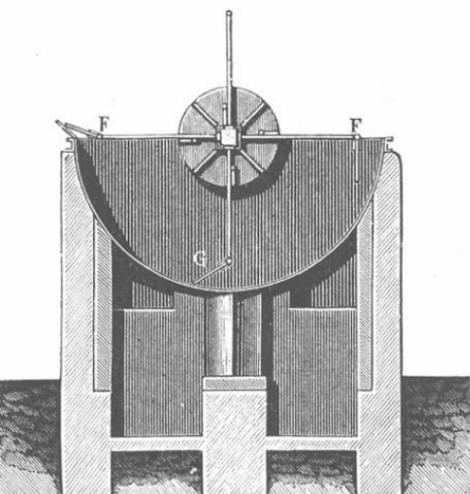


Fig. 230.



Eine etwas von Obigem verschiedene mechanische Austragevorrichtung für das beim Abdampfen gebildete Salz beschreibt H. C. Wilson (Deutsch. Pat. Nr. 61 719).

Ein anderer Verdampfungsapparat mit mechanischer Einrichtung, der von Stevenson und Williamson am 2. Juli 1856 patentirte, fungirte zwar nur in der seitdem eingegangenen Fabrik der Erfinder zu South-Shields, aber da er namentlich für die reinste Soda sehr gute Resultate giebt, so sei ihm eine Abbildung und kurze Beschreibung gewidmet. Fig. 232 zeigt einen Aufsriß, Fig. 233 eine Ansicht von oben, Fig. 234 einen Längsschnitt dieses Apparates, welcher darauf basirt, die Pfanne nur von den Seiten, nicht von dem Boden aus zu erhitzen, und alle Incrustationen von Salzen auf der Heizfläche zu verhüten.

Fig. 232.

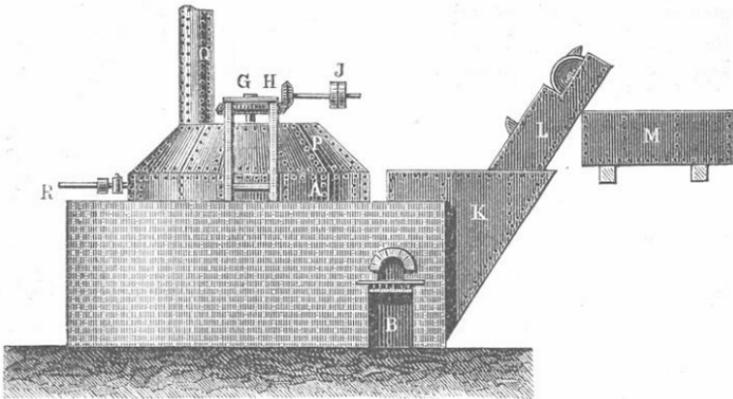
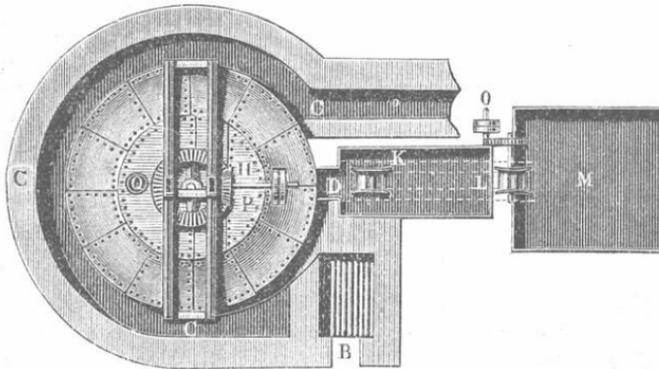


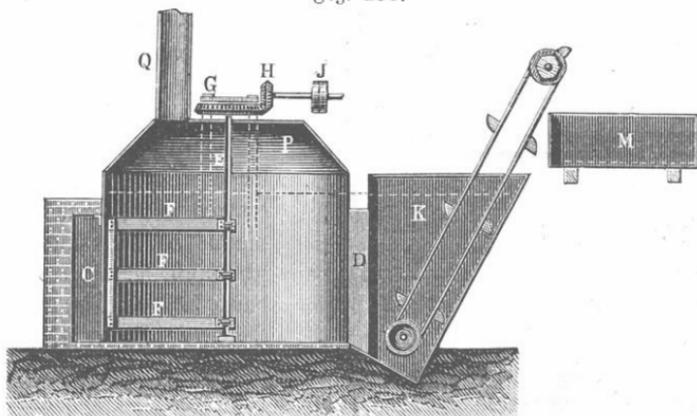
Fig. 233.



A ist eine cylinderförmige, oben in einen abgestutzten Kegell endende Pfanne; sie wird durch den Feuerherd B, oder durch irgend welche Abhitze geheizt und die Flamme geht in dem Zugcanal C um den größten Theil der Pfanne herum. Im Centrum ist eine senkrechte Achse L mit Rührarmen FF, welche bis beinahe an die Peripherie der Pfanne reichen. Das Vorgelege GH und die Fest- und Losscheibe J dient zur Bewegung der Achse mit ihren Rührarmen, wodurch jedes Ansetzen von Salz an dem Pfannenumfang vermieden wird. Zwischen dem Feuerherd A und der Ausgangsstelle des Zuges C ist eine Oeffnung D in der

Pfanne, welche unter der Oberfläche der Flüssigkeit anfängt und die Communication mit dem Abſatzgefäße *K* herſtellt. Durch die Oeffnung *D* paſſiren die Salze nach *K*, wo ſie ſich zu Boden ſetzen, durch den Baggerapparat *L* gehoben und in einem Filter *M* abgeſetzt werden, das mit falſchem Siebboden verſehen iſt und aus welchem die Mutterlauge immer wieder nach der Pfanne zurückfließt.

Fig. 234.



O iſt die Riemscheibe zur Bewegung des Baggerapparates. Der Obertheil *P* mit dem Abzugsrohre *Q* dienen als Dampfſang; *K* iſt das Speiſerohr mit feinem Hahn.

Malcolm (Engl. Pat. Nr. 4794, 1881) giebt mechanische Vorrichtungen zur Zerkleinerung der auf der verdampfenden Lauge ſich bildenden Krusten, ſowie Kraß- und Rührvorrichtungen an.

Anderweitige Concentrationsapparate.

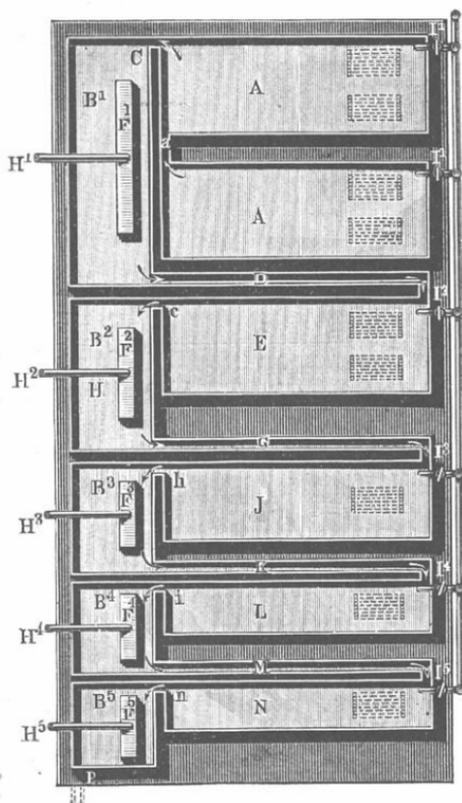
Solche haben ſich biſher wenig Verbreitung in der Soda-Induſtrie verſchafft, obwohl einige derſelben ſehr ſinnreich conſtruirt ſind. Es ſei hier namentlich auf den Ungerer'schen Drahtſteilthurm hingewieſen, welcher bei Gelegenheit der Carboniſirung der Lauge näher beſchrieben iſt (S. 522).

Es iſt vorgeſchlagen worden (von Kneller, Engl. Pat. vom 22. Dec. 1842), überhitzten Dampf oder heiße Luſt in einem Röhrenſystem durch die Laugepfanne zu treiben, um die Pfanne zu ſchonern, und doch reineres Salz als bei der Anwendung von Oberfeuer zu erhalten.

Ein ſehr ſinnreicher, aber zu complicirter Apparat iſt am 15. Juni 1853 von Goffage patentirt worden. Da ſein Princip ein ſehr gutes ſcheint, ſo folge hier eine kurze Beſchreibung. In Fig. 235 (a. f. S.) ſind ſämmtliche Pfannen in demſelben Niveau zu denken. Die Pfannen *AA* werden direct geheizt, entweder von einem beſonderen Feuer oder durch die Abhitz eines Sodaoſens. Sie communiciren mit einander durch den Canal *a*, und mit der Abkühlpfanne *B*¹ durch den Canal *C*. *B*¹ ſteht durch den Canal *D* mit der Heizpfanne *E* in Verbindung, dieſe wieder durch den Canal *c* mit der Rühlpfanne *B*² und ſo weiter durch das

ganze System hindurch. Jede Kühlpfanne $B^1 B^2$ zc. hat ein Vertheilungsgefäß $F^1 F^2$ zc. für einen Luftstrom, welcher mittelst der Röhren $H^1 H^2$ zc. von einer Luftpumpe eingeblasen wird. $I^1 I^2$ zc. sind Hähne, welche mit einem Laugenreservoir in Verbindung stehen. Jede der Heizpfannen AA bis N wird mit Lauge versehen, und wenn diese soweit concentrirt ist, daß sie bei Abkühlung um einige Grade Salz fallen lassen würde, so läßt man mehr Lauge zufließen, so daß die heiße concentrirte Lauge durch C nach B^1 überströmt, wo ihre Abkühlung durch einen eingeblasenen Luftstrom befördert wird, welcher auch zur Verdampfung beiträgt. Hier setzt sich Salz ab, während die Mutterlauge durch D nach der Heizpfanne E fließt, wo sie wiederum erhitzt und concentrirt wird, dann in die Kühlpfanne B^2 fließt und so fort, bis schließlich die letzte Mutterlauge durch P abfließt. Durch die Hähne I^1, I^2 zc. läßt man, wenn nöthig, so viel frische Lauge in jede der Heizpfannen nachfließen, daß die aus ihnen abfließende heiße concentrirte Lauge nicht sofort, aber schon bei geringer Abkühlung Salz fallen läßt. Wenn man von Schwefelnatrium (und daher von FeS) befreite Lauge anwendet, so besteht das in B^1 sich ablagernde Salz aus Soda von großer Reinheit. Das Salz in B^2 besteht größtentheils aus Natriumcarbonat, daneben aber ist schon Aetznatron und Ferrochannatrium in merklicher Menge vorhanden; man bringt es nach B^1 , wo es fast aller der eben genannten Verunreinigungen beraubt

Fig. 235.



wird. Diese finden sich in immer steigender Menge in den folgenden Kühlpfannen, und die Salze aus diesen werden successiv weiter befördert, das aus B^5 nach B^4 , aus B^4 nach B^3 zc., so daß sie alle schließlich nach B^1 gelangen. So wird also in B^1 sich fast reine Soda ansammeln, aus B^5 dagegen wird eine an Aetznatron und Ferrochannatrium sehr reiche Flüssigkeit ausfließen, und man behandelt diese dann zur Trennung beider, wie sofort zu beschreiben. Erst sei aber noch erwähnt, daß Gossage folgende Vervollkommnungen seines Principes angebracht hat: Erhitzung der Luft, welche durch die Flüssigkeit strömt, zur Beförderung der Verdampfung; Anbringung eines Schaufelrades in dem Verbindungscanal zwischen beiden Pfannen zur sicheren Circulation der Flüssigkeit zc. Die

beiträgt. Hier setzt sich Salz ab, während die Mutterlauge durch D nach der Heizpfanne E fließt, wo sie wiederum erhitzt und concentrirt wird, dann in die Kühlpfanne B^2 fließt und so fort, bis schließlich die letzte Mutterlauge durch P abfließt. Durch die Hähne I^1, I^2 zc. läßt man, wenn nöthig, so viel frische Lauge in jede der Heizpfannen nachfließen, daß die aus ihnen abfließende heiße concentrirte Lauge nicht sofort, aber schon bei geringer Abkühlung Salz fallen läßt. Wenn man von Schwefelnatrium (und daher von FeS) befreite Lauge anwendet, so besteht das in B^1 sich ablagernde Salz aus Soda von großer Reinheit. Das Salz in B^2 besteht größtentheils aus Natriumcarbonat, daneben aber ist schon Aetznatron und Ferrochannatrium in merklicher Menge vorhanden; man bringt es nach B^1 , wo es fast aller der eben genannten Verunreinigungen beraubt

letzten Mutterlaugen, zugleich mit den Waschwässern, welche man bei dem Auswaschen der reinen Soda mit Wasser oder (nach Kalkston) mit concentrirter reiner Sodalösung gewinnt, sollen dann mit Kalk völlig kauftisch gemacht und das Ferrocyannatrium aus ihnen durch Krystallisation gewonnen werden.

Hazlehurst (Engl. Pat. Nr. 973, 1885) verwendet ein endloses, sich fortbewegendes Drahtnetz, das über parallelen Walzen läuft, und über das die Lauge heruntertropft, während heiße Luft von unten die Verdampfung bewirkt.

Apparate, in denen die Sodalauge über Kieselflächen den Feuergasen entgegenläuft, um unten gleich in fester Form erhalten zu werden, sind namentlich zur Wiedergewinnung von Soda aus gebrauchten Laugen in der Papierfabrikation und dergleichen oft construirt worden, haben sich aber in der eigentlichen Soda-industrie nicht eingeführt. Ich erwähne von solchen den Apparat der Universal-Concentrating Company in Camden, New-Jersey (Deutsch. Pat. Nr. 32690) und den Abdampfturm von H. Schneider (Deutsch. Pat. Nr. 34392).

Mehrfache Ausnutzung der Wärme beim Verdampfen von Sodalaugen. (Vacuum-Verdampfung.)

Ein Patent von Dale (24. Febr. 1859), welches längere Zeit in dessen Fabrik in Warrington (noch jetzt?), aber sonst wohl kaum irgendwo fungirte, bezieht sich auf die Benutzung der latenten Wärme des Dampfes, indem man den Dampf aus einer Sodapfanne, welche für diesen Zweck geschlossen sein muß, in Schlangentröhen durch die Flüssigkeit in einer zweiten Pfanne und den Dampf aus dieser durch eine dritte Pfanne leitet, wobei natürlich der Druck in jeder folgenden Pfanne abnimmt. Dieses Verfahren wurde übrigens daselbst nicht für Sodarohlaugen, sondern für schwache kauftische Laugen angewendet. Die praktische Anwendung dieses Principes, welches theoretisch durchaus richtig ist, ist für solche Flüssigkeiten nicht so einfach, und es hat sich aus diesem Grunde lange Zeit nicht weiter in Sodafabriken verbreitet, während es bekanntlich in Rübenzuckerfabriken (Tischbein'scher Apparat) längst ganz allgemein geworden ist.

Buffet (Engl. Pat. Nr. 1527, 1881) concentrirt Sodalaugen im luftleeren Raume. Die schwachen Laugen von 16 bis 20° B. (12 $\frac{1}{2}$ bis 16° D.) werden nach der Reinigung in geschlossenen Gefäßen einer solchen Druckverminderung ausgesetzt, daß die Verdampfung bei etwa 50° vor sich geht; wenn das specifische Gewicht auf 36° B. (33° D.) gekommen ist, läßt man zur Krystallisation ab. Kauftische Laugen werden von 28° auf 33° B. (von 24° auf 29,7° D.) concentrirt, bei welcher Dichtigkeit sich noch kein Carbonat ausscheidet. Sie kommen dann in Verdampfungsgefäße, die nach unten gerichtete Ausbuchtungen besitzen, in denen die Sodakryalle sich absetzen und von Zeit zu Zeit entfernt werden können. — Der continuirlich wirkende Concentrationsapparat besteht aus vier eisernen Gefäßen, ähnlich den Verdampfungskörpern der Zuckersfabrikation. Die beiden ersten dienen abwechselnd zur Aufnahme der frischen Lösung, die dann abwechselnd in die beiden anderen, mit Sammelfäßen für die Soda versehenen Vacuumgefäße kommt.

Wir kommen auf diesen Gegenstand im 15. Capitel (Kauftische Soda) ausführlicher zurück.

Das Calciniren zu Sodafalz.

Wir haben die Sodalauge so weit verfolgt, bis sie ihre vollste Concentration in den Abdampfpfannen erreicht und bis das „Rohsalz“ aus denselben ausgeschieden worden ist; in einigen Fällen haben wir auch schon gleich ihre Verwandlung in fertiges Sodafalz beschrieben, da wo die Verdampfung und Calcinirung in demselben Ofen vor sich gehen und eine Trennung in der Beschreibung nicht möglich ist (S. 548 ff.). Früher war dies in der That das allgemeine Verfahren; in den meisten Fällen geschieht jedoch in der neueren Sodafabrikation eine Trennung der Operationen, schon um reinere Producte zu erzielen und wir gehen jetzt zur Calcinirung des nach der vorhergehenden Beschreibung erhaltenen Rohsalzes über.

Die Calcinirung des Rohsalzes ist eine Operation von sehr verschiedener Schwierigkeit, je nach der Beschaffenheit des letzteren. Bei weitem am leichtesten geht sie von statten bei reinem, gutartigem, hochgradigem Rohsalze, welches fast oder ganz frei von Natrium oder Schwefelnatrium ist. Ein solches Salz ist z. B. dasjenige, welches in den Pfannen mit Unterfeuer, seien es flachbodige oder Bootpfannen, während der ersten Verdampfungsperiode ausgefogg't wird, oder das aus carbonisirten Laugen erhaltene. Man braucht dann nur das mechanisch anhängende Wasser, sowie das eine Molecül Krystallwasser, welches das ausgefogg'te Salz enthält, durch die Hitze eines Flammfeuers zu entfernen und schließlich bis zum Glühen der Masse zu gehen, um allfällig vorhandene organische Substanz zu zerstören und die letzten Reste von Schwefelnatrium, schwefligsaurem Natron u. zu oxydiren. Dabei muß allerdings die Masse öfters umgewendet und die sich bildenden Klumpen müssen mit dem Spatel zerfchlagen werden; aber wenn der Ofen richtig construirt ist, so braucht man, wegen der Abwesenheit merklicher Quantitäten von Natrium u., kein Schmelzen zu befürchten, und kann in ziemlich großen Ofen und größere Quantitäten auf einmal calciniren, wobei man zuletzt bis zur lebhaften Rothgluth kommt.

Die Ofen sind stets Flammöfen, deren Feuerrost im Verhältniß zum Arbeitsraum bedeutend geringer ist, als bei dem Sodaschmelzofen. Am besten ist hier eine Gasfeuerung, wie wir unten sehen werden. Ihre Feuerbrücke ist stets sehr hoch, und läßt nur einen verhältnißmäßig engen Schlitz zwischen ihr selbst und dem Gewölbe, um die Flugasche möglichst zurückzuhalten, und die Flamme an der Decke des Ofens entlang gehen zu lassen, da man mehr durch die strahlende Wärme wirken will.

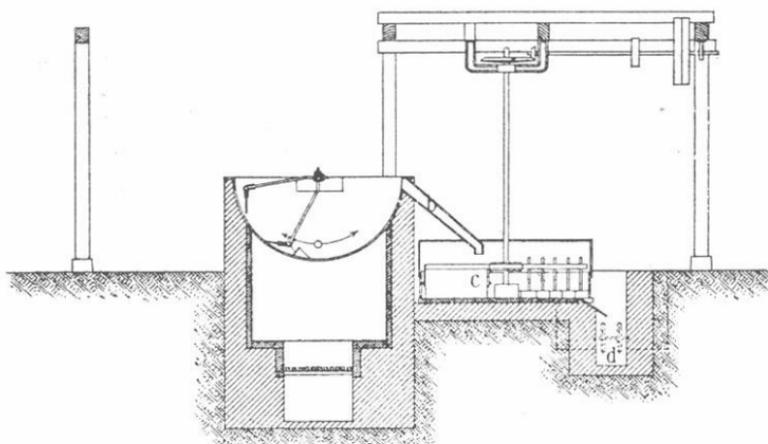
Die Sohle des Ofens wurde früher häufiger, und wird manchmal noch jetzt, aus Eisenplatten zusammengesetzt (s. S. 549). Weit häufiger jedoch ist sie einfach aus feuerfesten Steinen in Kollschicht ausgeführt.

Man erreicht durch das Calciniren der ausgefogg'ten Soda, je nach den Umständen, ein Sodafalz von 52½ bis selbst 57 Proc. $\text{Na}_2\text{O} = 90$ bis 97 Na_2CO_3 ; die höhere Stärke erreicht man in England nur bei Anwendung von rotirenden Ofen bei der Sodaschmelzung; auf dem Continent, wo man langsamer und sorgfältiger arbeitet, auch bei Handöfen, wenigstens durch Schleudern

oder Dämpfen des Kohlsalzes (s. S. 546). Das Sodasalz wird entweder gemahlen und als solches verkauft, oder für manche Zwecke noch einmal, wie unten beschrieben, raffinirt.

Statt die Soda schließlich bis zum Glühen zu erhitzen, wobei manche, an sich unschädliche, Verunreinigungen erst recht hervortreten, ziehen manche Fabriken vor, sie einfach zu trocknen. Falls man ein gut carbonisirtes und oxydirtes Sodasalz hat, so braucht man das Ferrocyaniür gar nicht zu beachten, wenn man beim Trocknen nur bis 150° geht; bei dieser Temperatur wird das Ferrocyaniür noch gar nicht zersetzt; bei seiner geringen Menge und unbedeutenden Färbkraft ist es überhaupt nicht wahrnehmbar und schadet daher beim Verkaufe nicht. Für fast alle Verwendungen, außer in der Glasfabrication, dürfte es auch an sich völlig unschädlich sein. Man kann dieses Trocknen durch die Abhize der Ver-

Fig. 236.



dampfpfannen, die dazu immer noch ausreicht, also ganz kostenlos vornehmen, am bequemsten in D-förmigen Retorten.

Einen vorzüglichen mechanischen Trockenapparat, ganz nach dem Princip der Thelen'schen Pfanne, der ebenfalls, wie diese in der Rhénania zu Stolberg, construirt worden ist, beschreibt Hasenclever (Chem. Ind. 1880, S. 240).

Der Apparat ist von Gußeisen und hat in der Mitte eine Achse mit frei hängenden Schaufeln, die aber nicht, wie bei dem Eindampfapparat, rotiren, sondern oscilliren und dabei das Salz von einem Ende des Apparates zum anderen schieben. Zusammengeballte Stücke werden von rotirenden Walzen zerkleinert und die trockene Soda weggeschafft. Fig. 236 bis 239 veranschaulichen dies. Fig. 236 ist ein Schnitt nach *ABCD* in Fig. 238; Fig. 237 ein Schnitt nach *EF*; Fig. 238 ein Grundriß, Fig. 239 eine Vorderansicht. Das durch Eindampfen der Sodalaugé erhaltene Salz (also wesentlich $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{H}_2\text{O}$) wird bei *a* eingeworfen. Die Schaufeln des Mührwerkes transportiren es nach dem anderen Ende des Troges, wo es bei *b* durch eine Schaufel herausgeschafft wird

Fig. 237.

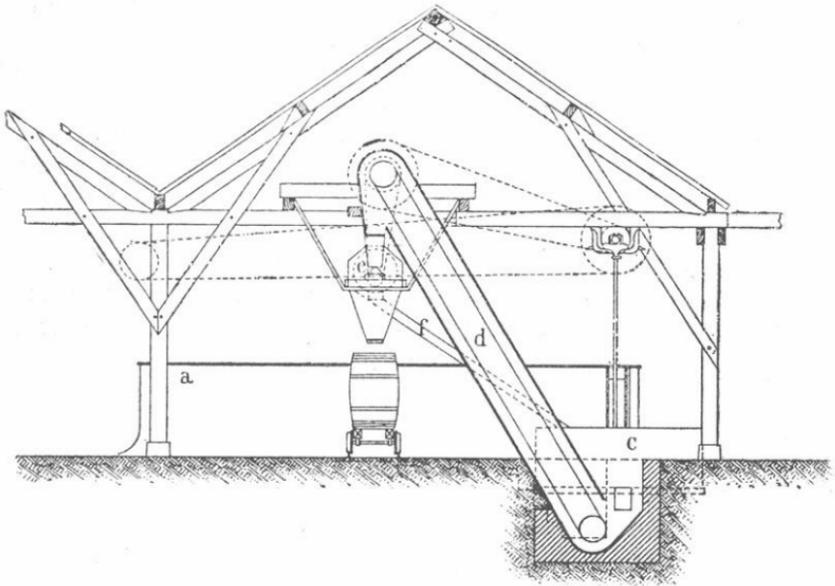
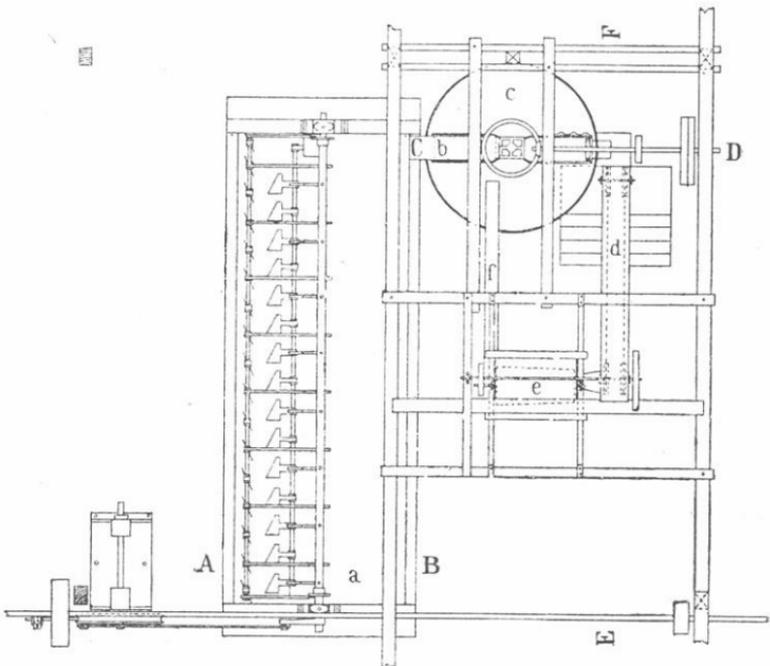


Fig. 238.

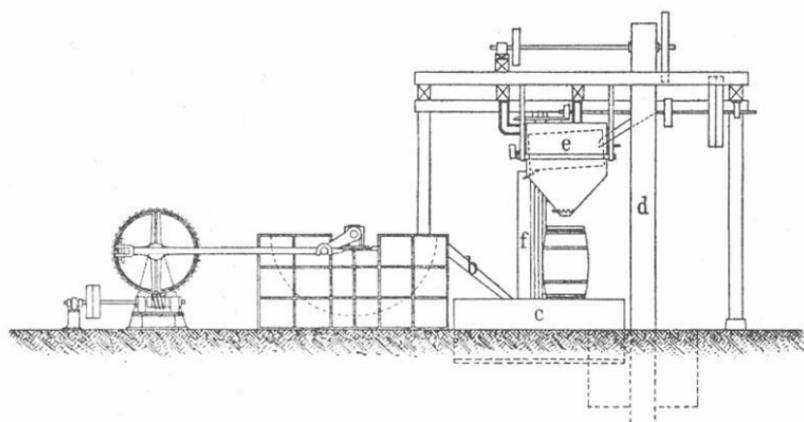


und direct auf die Mühle *c* fällt. Hier wird die vollständig getrocknete Soda gemahlen und durch geeignete Stellung der Kratzer zu dem Hebewerke *d* gebracht,

von wo sie in das Sieb *e* und durch dieses in ein untergestelltes Faß fallen. Die auf dem Siebe bleibenden Graupen gelangen durch ein Blechrohr *f* auf die Mühle zurück. Mühle, Hebewerk und Sieb sind zur Verhütung des Verstaubens mit einem dichten Blechmantel versehen. Der Apparat liefert pro 24 Stunden 10 Tonnen fertige, feingemahlene Soda mit einem Kohlenverbrauch von 8 bis 10 kg und einer Lohnausgabe von 0,80 Mk. pro Tonne fertig verpackter Soda. Bei der Combination von mechanischem Eindampfen und Trocknen in den Thelen'schen Apparaten besorgen vier Mann pro Schicht die ganze Arbeit für eine Jahreserzeugung von 5000 Tonnen Soda.

Schüchtermann und Kremer (Deutsch. Pat. Nr. 41 309) beschreiben einen Sodacalcinirofen, bestehend aus mehreren Halbcylindern, die in einer gemeinschaftlichen Einmauerung so hintereinander liegen, daß die darin rotirenden Transportschaufeln die zu calcinirende Masse aus einem Cylinder in den anderen werfen, bis sie in einer (über der Feuerung liegenden) Austragerutsche ankommt. Die

Fig. 239.



Schaufeln sind auf durchgehenden Horizontalachsen befestigt und mit einer Nüßvorrichtung combinirt, die man entweder in entgegengesetzter Richtung zu den Schaufeln, oder in gleicher Richtung mit anderer Geschwindigkeit laufen lassen kann.

Kauftisches Sodasalz aus Mutterlauge.

Während in Frankreich sehr große Mengen von kauftischem Sodasalz (sels de soude caustiques) direct aus den Kohlauge im „Marseiller Ofen“, und zwar von ganz weißer Farbe gemacht wird, macht man in England solches nur aus den rothen Mutterlauge der Unterfeuerspannen, und als ordinären, billigen Artikel. Hier muß man, gleichviel ob viel oder wenig Schwefelnatrium vorhanden ist, stets anders als beim Calciniren von carbonisirter Soda verfahren. Hier liegt nämlich die Gefahr des Schmelzens bei der Calcinirung sehr nahe, und man muß dieses sehr sorgfältig vermeiden, weil das Product dadurch fast unbrauchbar wird. Man darf dann in dem Ofen nur eine solche Hitze anwenden, daß das Salz getrocknet

wird; von eigentlichem Calciniren muß man absehen. In Lancasshire verfährt man mit den kaustischen Salzen (fishings from red liquors) folgendermaßen. Man calcinirt zuerst eine kleine Quantität gewöhnlichen nicht kaustischen Kohsalzes; wenn dieses bis zum Glühen gekommen und zum Ausziehen fertig ist, wird es auf der Ofensole ausgetrieben und, je nach der gewünschten Stärke des Salzes, drei bis vier Schiefarren voll „fishings“ darauf geworfen, schnell mit der Krücke ausgebreitet, nur einige Minuten lang mit der heißen schon fertigen Beschickung durchgearbeitet und dann ausgezogen. Das Product, welches als „kaustisches Sodasalz“ (caustic ash, in Deutschland „Casseler Soda“) im Handel geht, hat keine schlechte Farbe, aber nur 46 bis 50 englische Grade (= 78 bis 85 deutsche Grade), je nach der Menge des ursprünglichen und des zugesetzten Salzes; davon sind fünf bis acht Grade Na_2O als NaOH vorhanden (vergl. auch oben S. 553 und 561).

Wenn man kaustisches Sodasalz nicht nur aus den sehr unreinen aus rothen Mutterlauge ausgefoggten Producten, sondern, wie in Frankreich, aus den von ganzen Kohlauge erhaltenen macht, so kann man sie in einem gewöhnlichen Calcinirofen, freilich mit aller Vorsicht und bei sehr mäßiger Hitze, trocknen. Dadurch, daß man die Sägespäne fortgelassen hat, wird eben die Soda sehr kaustisch bleiben, kann aber dabei doch 52 bis 54 englische, oder 88 bis $91\frac{1}{2}$ deutsche Grade zeigen und dabei selbst nach dem Erkalten ziemlich weiß aussehen.

Die kaustischen Sodasalze mahlen sich schlecht, und werden daher meist ungemahlen verkauft; in Frankreich granulirt man sie nach dem auf S. 549 beschriebenen Verfahren.

Parnell und Simpson (Engl. Pat. Nr. 4714, 1882) beschreiben einen Apparat zur Behandlung von kaustischen Salzen mit Dampf und nachheriger mechanischer Pressung, wie auch einen Ofen zur Fabrication von Soda aus kaustischem Salz, das von der Mutterlauge befreit ist.

Da oft starke Nachfrage nach kaustischem Sodasalz auch in England, wenn auch weniger als in Frankreich vorhanden ist, so kommt man ihr dadurch entgegen, daß man sogar durch Mischen von Ammoniakfoda mit starker kaustischer Lauge ein solches Salz künstlich herstellt, wofür Mathieson und Hawliczek einen mechanischen Mischapparat beschrieben haben, bestehend aus einem liegenden Cylinder mit horizontalem, zur Fortschaffung der Masse von einem Ende nach dem anderen eingerichteten Rührwerk. Der Cylinder liegt in einem Ofen, und empfängt an einem Ende das feuchte Bicarbonat von der Ammoniakfodafabrikation; auf seinem Wege durch den Cylinder wird dieses seiner Bicarbonat-Kohlensäure beraubt und an der Stelle, wo nur noch Monocarbonat vorhanden ist, wird kaustische Lauge eingelassen, die sich mit dem Salz innig mischt, so daß am anderen Ende des Cylinders trockenes kaustisches Sodasalz herauskommt.

Mit Sägespänen carbonisirtes Sodasalz.

Bedeutend schwieriger als sonst ist die Calcinarbeit, wenn man, wie am Tyne und auch sonst in verschiedenen englischen Sodafabriken, der Sodalauge beim Eindampfen Sägespäne zugesetzt hat, um das Natrium und Schwefel-

natrium dadurch zu carbonisiren. Man nennt hier das Calciniren direct „Carbonisiren“ (carbonating).

Ein dazu bestimmter Ofen ist in den Fig. 240 bis 243 dargestellt, in einer der Wirklichkeit entnommenen Constructionszeichnung. Fig. 240 ist ein Horizontal-

Fig. 240.

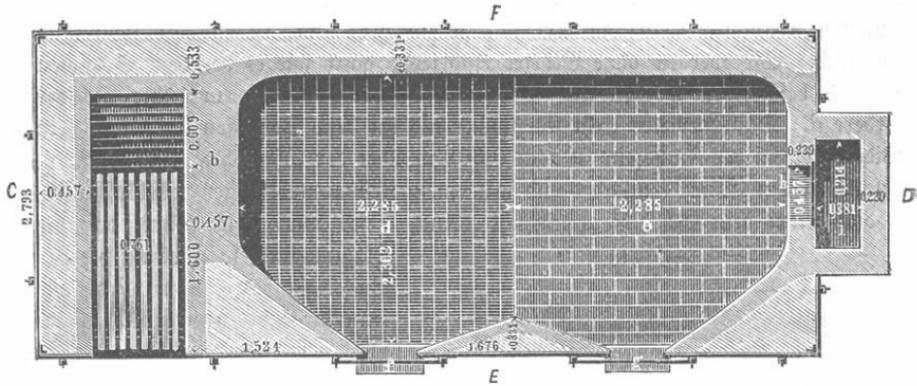


Fig. 241.

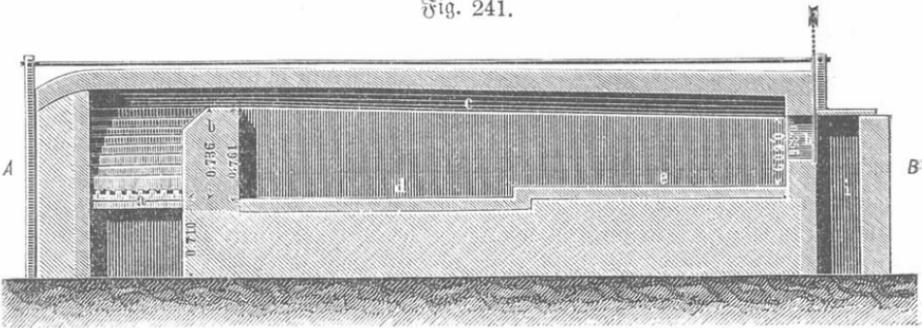
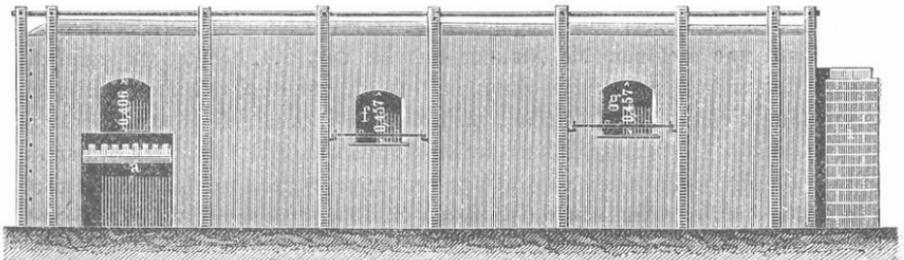


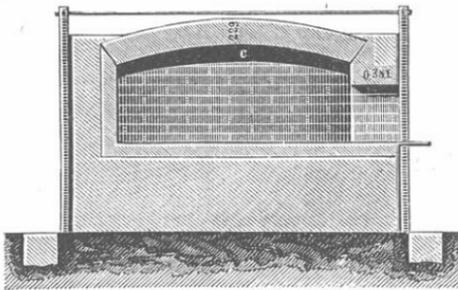
Fig. 242.



schnitt nach *AB* des Längsschnittes Fig. 241; dieser selbst ist nach der Linie *CD* des Grundrisses genommen, Fig. 242 ist ein Aufsriß, Fig. 243 ein Querschnitt nach der Linie *EF* des Grundrisses. Der Kofst *a* braucht hier nicht gerade einen kellerförmigen Aschenfall zu haben (vergl. S. 434), wie auch kein solcher hier

angegeben ist, weil man nicht so stark feuert; es ist aber doch besser, wenn ein solcher vorhanden ist, um das Feuer besser reinigen zu können. Die Feuerbrücke *b* braucht hier durchaus keine Schutzplatte und Luftcanal, da ein Schmelzen der Beschickung hier ja nicht stattfindet. Sie ist sehr hoch und oben abgerundet, aber etwas flacher als das Gewölbe, so daß der Spalt *c* am Rande nur 101 mm, im Centrum 152 mm hoch ist. Der Ofen hat zwei Arbeitsherde *d* und *e* aus hochkantig gestellten Chamotteziegeln; die Art, wie sie eingesetzt sind, ist aus der Zeichnung ersichtlich. Sie werden ohne Mörtel eingesetzt, ganz wie es bei dem Sodaofen S. 435 beschrieben worden ist. Der hintere Herd *e* ist 76 mm höher als der vordere *d*. Das Gewölbe zieht sich flacher als bei dem Sodaofen hin, und sein Widerlager an der Fuchsseite ist noch 0,609 m über der Ofensohle. Der Fuchs *h*, welcher in den Canal *i* mündet und mit einem stellbaren Register verschlossen ist, ist dicht unter dem Gewölbe angebracht. Auch dieses wirkt also dahin, daß die Flamme nicht so stark auf die Beschickung niedergezogen wird, wie man dies in anderen Fällen absichtlich haben will.

Fig. 243.

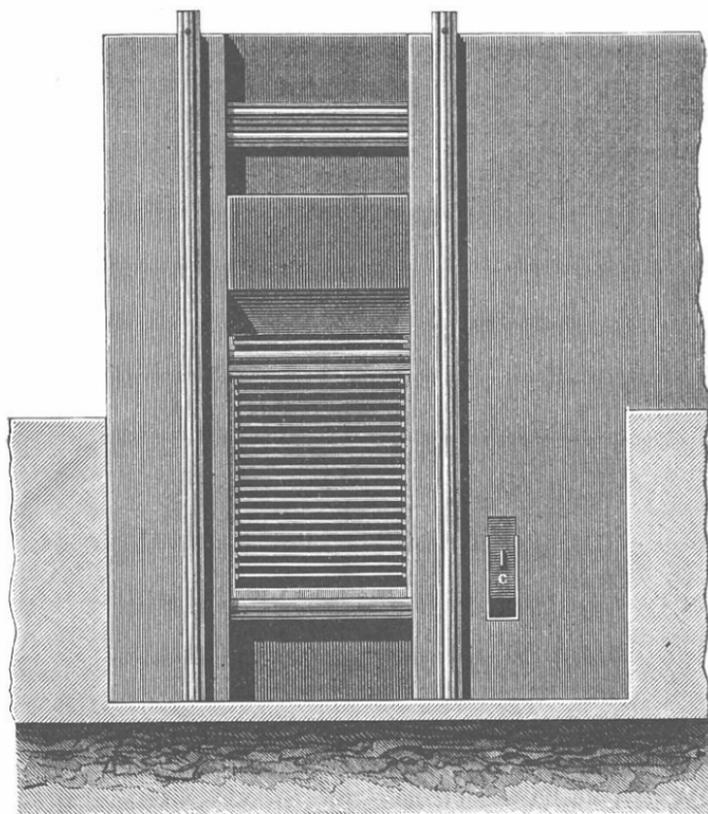


Der Ofen ist außen mit Eisenplatten bekleidet, was er übrigens nicht ganz so nöthig hat als ein Sodaschmelzofen, was doch aber immerhin zu seiner größeren Haltbarkeit und zum Zusammenhalten der Wärme beiträgt, und einmal angelegt, fast unbegrenzt lange ausdauert. Die Verankerung mit Säulen und Zugstangen ist natürlich auch hier nicht zu ersparen. Reparaturen kommen bei einem gut gebauten Calciniröfen nur sehr wenige vor, mit Ausnahme des Futters des Feuerraumes, welches natürlich von Zeit zu Zeit erneuert werden muß.

Es liegt auf der Hand, daß die Feuerung, wie sie hier abgebildet ist, keine sehr rationelle ist; muß aber eben dem zu verwendenden Brennmaterial angepaßt werden. Besonders günstig ist der Betrieb von Calciniröfen mit Gasfeuerung, weil man dabei von Flugasche nicht belästigt wird und den Ruß vermeiden kann, und weil man die Flamme und die Luft mit höchster Genauigkeit reguliren kann; in den deutschen Fabriken und an einigen Orten in Frankreich und England verfährt man denn auch nach dieser Methode. Eine Gasfeuerung (für Braunkohlen) von ausgezeichnet praktisch bewährter Art ist in den Figuren 244 bis 247 abgebildet, welche ich der Güte von Herrn Generaldirector Schaffner zu Aufzig verdanke. Ganz ähnliche Feuerungen lassen sich übrigens für Sodaöfen, Sulfatöfen, Schwefelsäure-Platinkessel, Dampfkessel u. s. f. verwenden. Hier bedeuten *a* die Glaschlize, *b* Luftzutrittsöffnungen, *c* Luftzutrittsregulirung, *d* Oeffnungen zum Putzen der Gaschlize, *e* Oeffnung zum Herausziehen der Schlacken, *f* Glimmerplatten, *g* Beobachtungsöffnungen, *h* Feuerbrücke, *i* Calcinirherd. Die Treppen von *x* bis *y* sind gewöhnlich mit Lehm zugeschmiert, sind also unnöthig.

Die Arbeit im Carbonirofen (um ihn als solchen von einem gewöhnlichen Calcinirofen direct zu unterscheiden) zerfällt in drei Stadien: das Trocknen, das eigentliche Carbonisiren oder „Reinigen“, und das Glühen. Man verarbeitet das schon in den Verdampfpfannen mit Sägespänen, am besten groben Nadelholzspänen, vermengte Rohsalz. Die Sägespäne geben später Kohlensäure zur Umwandlung des Natriums und Sulfids in Carbonat ab, halten aber außerdem auch die Masse porös und gestatten so zugleich eine Drydation von Sulfid durch heiße Luft. Das Trocknen findet hauptsächlich auf dem Vorwärm-

Fig. 244.

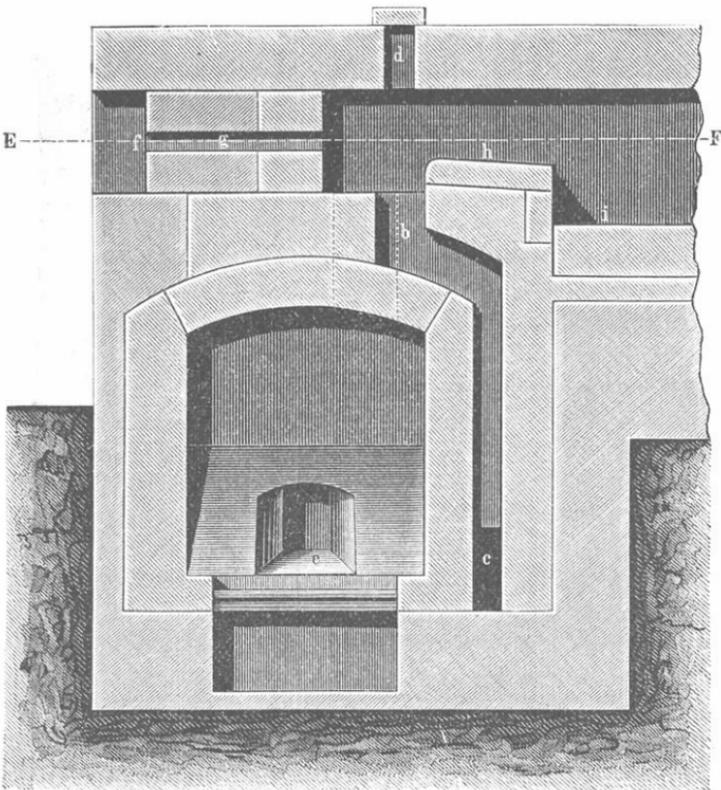


Herde *e* (Fig. 240 und 241) statt, während eine frühere Beschickung sich schon in *d* befindet; doch muß es noch fortgesetzt werden, wenn auch die Post von *e* schon nach *d* hinabgezogen worden ist. Gewöhnlich befindet sich auf jedem Herde so viel Rohsalz, um 750 bis 850 kg fertiges Sodasalz zu geben, und es wird alle 5 bis 5½ Stunden eine Post fertig, so daß ein Ofen im Ganzen täglich 3000 bis 3400 kg Sodasalz giebt, bei einem Kohlenverbrauche von 1200 kg in derselben Zeit. Man rechnet meist einen Carbonirofen auf jeden Schmelzofen, obwohl man beim Forciren mehr Arbeit als dieses darin leisten kann. In den

Calciniröfen (finishing furnaces) in Lancashire, wo man ohne Sägespäne arbeitet, kann man das Doppelte obiger Beschickung durchsetzen.

Beim „Trocknen“ muß eine sehr gelinde Hitze angewendet werden, keinesfalls sichtbare Rothgluth, und halten die Arbeiter meist dabei die Arbeitsthür von *d* offen, um ja eine Ueberhitzung zu vermeiden. Namentlich muß man das Salz öfters von der Feuerbrücke nach den kälteren Theilen zu schaffen. Das Innere des Ofens ist in diesem Stadium durch die aufsteigenden Wasserdämpfe ganz undurchsichtig.

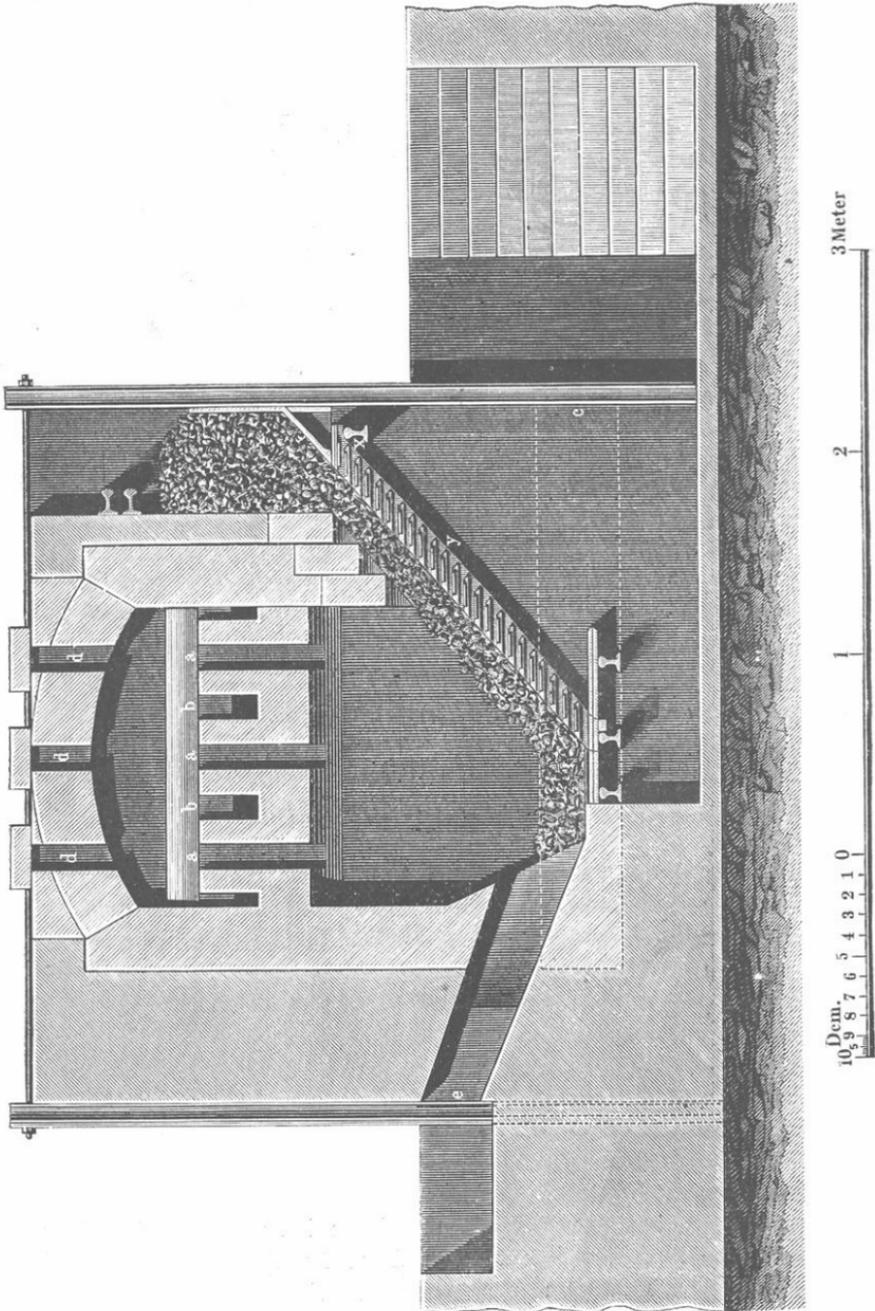
Fig. 245.



Wenn kein Wasserdampf mehr abgegeben wird, geht man an das „Carbonisiren“. Dies ist der schwierigste Theil der Arbeit; man muß jetzt bei etwas verstärktem Feuer arbeiten, aber immer noch bei schwacher Rothgluth, wenig über dem Schmelzpunkt des Bleies, aber doch etwas heißer, und muß durch gutes Durcharbeiten der Masse es verhindern, daß die schon früher verkohlten Sägespäne verbrennen, ohne auf alle Theile der Masse durch die aus ihnen sich entwickelnde Kohlenäure eingewirkt zu haben; auch darf die Masse nie zum Schmelzen oder auch nur zum Sintern kommen. Das Gelingen der Arbeit hängt also ausschließlich von der Geschicklichkeit des Arbeiters ab, und erfordert ebenso viel

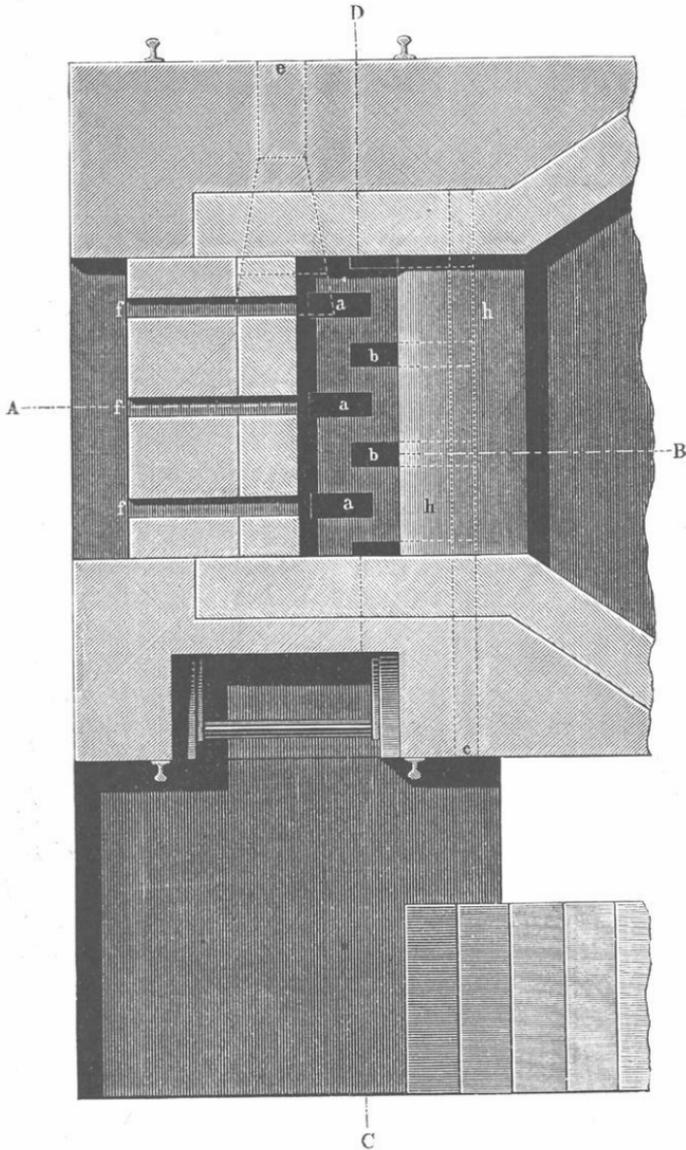
Uebung und Fleiß, jedoch viel weniger körperliche Anstrengung, als die Schmelz-
ofenarbeit. Man nennt am Tyne diese Arbeit auch das „Reinigen“ (cleaning),

Fig. 246.



weil es fortgesetzt wird, bis die verkohlten Theilchen fast sämmtlich verbrannt sind, das kaustische Natron und Schwefelnatrium in Natriumcarbonat verwandelt sind, und das Sodasalz ein reines Ansehen gewonnen hat. Natürlich ist diese Arbeit

Fig. 247.



um so leichter, je besser das Rohsalz ausgefallen ist, namentlich je freier von Natrium und Schwefelnatrium es ist. Stark kaustisches Rohsalz carbonisirt sich sehr schwer und langsam und verursacht besonders große Schwierigkeit durch seine Neigung zum Schmelzen. Wenn die Masse einmal geschmolzen ist,

so läßt sie sich überhaupt nicht mehr von Schwefel reinigen, weil dann die Luft keinen Zutritt zu ihrem Innern mehr hat. Auch während dieses Stadiums bleibt die Arbeitstür noch meist offen.

Die letzte Arbeit ist das „Feuern“ oder „Glühen“ (firing). Das Feuer wird jetzt sehr verstärkt, und das Sodasalz muß unter öfterem Durcharbeiten, namentlich auch mit dem Krähl, höher erhitzt werden, bis es zuletzt hellroth glüht; dies geschieht, um die feinen Kohlentheilchen völlig zu verbrennen und das Natriumsulfid und -thiosulfat völlig zu Sulfat zu oxydiren. Eine etwas kaustische Soda kann namentlich dieses letzte Stadium nicht aushalten, ohne zu erweichen; es „widersteht dem Feuer nicht“ und giebt daher nie so schönes Sodasalz als fast ganz ägnaatronfreies Salz. Man bemerkt dies z. B. entschieden mehr bei dem aus der Vorderseite (dem Ofen zunächst) der Pfanne kommenden Kohlsalze, als bei dem aus der Hinterseite (Rucksseite) stammenden. Es ist aber unbedingt für ein gutes Sodasalz nöthig, daß es schließlich einer so heftigen Gluth ausgesetzt werde als möglich, weil sonst beim Auflösen desselben, in Folge der unvollständigen Zerstörung der organischen Substanz, nur trübe gefärbte, sich nicht klärende Lösungen erhalten werden; am schlimmsten ist dies bei der Fabrikation von Sodakristallen. Auch wird erst in diesem Stadium das Ferrocyanatnatrium zerstört, und der dabei ausgeschiedene, graphitähnliche Kohlenstoff muß auch noch verbrannt werden.

Die Gezähe des „Carbonirers“ sind am Tyne folgende: Ein Spatel mit schmiedeeisernem Kopf $0,432 \times 0,152$ m, 12 mm dick, mit Stiel von 3,65 m Länge und 31 mm Dicke. Ein eben solcher mit Kopf $0,609 \times 0,101$ m, 9 mm dick, am Ende etwas aufgebogen; Stiel wie der vorige. Ein Krähl 0,301 m breit, mit fünf Zähnen von 101 mm Länge und 25 mm Dicke; Stiel 22 mm dick. Eine Ausziehrücke mit schmiedeeisernem Kopf $0,301 \times 0,178$ m, Stiel 25 mm. Eine Ausziehschaufel mit eisernem Stiel, deren Kopf 0,457 m lang und 0,301 m breit, deren Stiel 2,44 m lang und 22 mm dick ist. Außerdem die gewöhnlichen Feuergeräthschaften, nebst einer Schlackenbrechstange von 1,83 m Länge und 31 mm Dicke.

Der atmosphärische Sauerstoff hat jedenfalls bei den Reactionen im Calcinirofen eine bedeutende Rolle zu spielen. Man findet factisch stets beinahe alles, manchmal das sämmtliche Schwefelnatrium der Kohllauge in dem Sodasalz nicht als Carbonat, sondern als Sulfat wieder. Die von Muspratt aufgestellte Behauptung, daß sich bei dieser Operation der Schwefel in irgend welcher Gestalt verflüchtigt, ist entschieden, wenn überhaupt, nur in höchst beschränktem Maße richtig. Das Schwefelnatrium wird also fast gänzlich durch den Luftsaauerstoff zu Sulfat oxydirt, und daher findet sich in dem Sodasalz viel mehr Sulfat, als in der Kohlsoda oder selbst der Kohllauge. Selbst wenn, wie dies an einzelnen Stellen doch gewiß geschehen muß, etwas Sulfat durch die Kohle der Sägespäne reducirt wird, muß es später, namentlich bei dem letzten Glühen, wieder oxydirt werden. Die Sägespäne oder ihre kohligen Reste haben übrigens jedenfalls auch noch die Function, die Salzmasse porös und den Feuer gasen zugänglich zu erhalten, und ein Sintern zu verhindern, so lange dies bei dem Ueberschuß von Aegnatron noch leichter eintritt.

Ein von Ward 1840 patentirtes Verfahren (Polyt. Journ. 104, 62), wonach dem Rohsalze vor seiner Calcinirung 4 bis 7 Proc. Magnesiumcarbonat beigemischt werden sollte, das im Ofen seine Kohlensäure an das Natriumcarbonat abgibt und sich in Magnesia verwandelt, welche beim Auflösen der Soda zurückbleibt und zur Klärung beitragen soll, hat keine praktische Anwendung gefunden. Er wollte daneben die Sägespäne noch beibehalten.

An der Temperatur und dem Aussehen der Soda hat man meist genügende Anhaltspunkte, um zu beurtheilen, wenn die Operation beendigt ist. Wo es aber darauf ankommt, daß die organische Substanz absolut zerstört wird und nur ein Minimum von Natriumcarbonat übrig bleibt, was namentlich für die Verwendung des Sodasalzes beim Wiederauflösen für Krystallsoda von großer Wichtigkeit ist, da ist es besser, eine directe Probe anzustellen, was der Vorarbeiter in folgender Weise thun kann. Er schüttet in ein cylindrisches Glas (z. B. ein Wasserglas) ein Viertel seines Volums von dem (dazu natürlich auf einer eisernen Schaufel u. dgl. abgekühlten) Sodasalz, füllt das Glas mit warmem Wasser und rührt sofort gut um, um das steinige Zusammenklumpen der Soda zu vermeiden. Dann läßt er das Glas kurze Zeit ruhig stehen; wenn die klare Flüssigkeit völlig wasserhell ist, so ist das Sodasalz von guter Qualität; ist aber die Flüssigkeit mehr oder weniger gelblich gefärbt, so wird sich dies auch später bei der Krystallsoda zeigen.

Ueber das Verhalten des Rohsalzes in der Verdampfpfanne mit Oberfeuer und dem Carbonirofen ist eine Arbeit von Moorhouse gemacht worden, welche, wie es scheint, nur in den Verhandlungen der Newcastle Chemical Society von 1871 (2, 17) zum Abdruck gekommen ist. Sie erstreckt sich leider für den Ofen nicht auf Salze von gewöhnlicher Beschaffenheit, sondern nur auf ein besonders schlechtes, stark schwefelhaltiges Salz. Aus den Beobachtungen über die Veränderungen der Laugen in den Pfannen kann man abnehmen, daß schon in diesen das Natriumcarbonat theilweise in kohlen-saures übergeht; während in den Laugen das erstere 12,9 bis 22,2 von dem kohlen-sauren ausmacht, so bleiben im Rohsalz nur noch 11,6 bis 17,6; die mittlere Abnahme der Kausticität in der Pfanne ist 4,7 Proc. des ganzen vorhandenen alkalimetrisch nachweisbaren Natrons. (Hierbei hat jedoch Moorhouse keine Rücksicht auf die Anhäufung von Natriumcarbonat in den Mutterlaugen genommen, auf deren Rechnung obige Abnahme theilweise kommen muß.) Der Gesamtschwefelgehalt (als Na_2S , Na_2SO_4 und alle Zwischenstufen) nimmt in dem Rohsalz gegenüber der ursprünglichen Rohlauge nur ganz unbedeutend zu; etwa 0,04 bis 0,12 Proc., auf die Soda berechnet. Bei der weiteren Behandlung scheint noch etwas zu dem Gesamtschwefel zuzukommen, da der Schwefelüberschuß der calcinirten Soda gegen die ursprüngliche Lauge etwas höher ist; vielleicht liegt dies nur in der Schwierigkeit des Probeziehens beim Rohsalz; der Unterschied ist überhaupt sehr unbedeutend, nämlich ein Zuwachs von 0,10 bis 0,21 Proc. Schwefel von der Lauge bis zur fertigen Soda (zwei Fälle sind hier nicht berücksichtigt, einer bedeutend über, der andere bedeutend unter dem Durchschnittsresultat, als keinesfalls maßgebend). Dieser Unterschied repräsentirt also die ganze Verschlechterung, welche die Sodalaug in den Pfannen mit Oberfeuer durch mechanisch in sie geführtes Sulfat und durch den Schwefel-

gehalt der Feuegase erfahren hat, und ist wohl viel geringer, als man meistens von vornherein anzunehmen pflegt.

Genauere Beobachtungen wurden mit einem ganz abnorm kauftischen und schwefelhaltigen Rohsalz angestellt, welche ein Sodasalz von äußerst schlechter Qualität ergaben, aber es immerhin gestatteten, die Reaction im Carbonisirofen zu verfolgen. Der Ofen war um 5 $\frac{1}{2}$ Uhr beschickt worden, mit einem Salz von der Zusammensetzung a; um 7 — 8 — 9 Uhr wurden die mit b — c — d bezeichneten Proben gezogen, und um 10 $\frac{1}{4}$ Uhr das mit e bezeichnete Sodasalz als nicht weiter carbonisirbar ausgezogen. Die Analysen sind stets auf trockenes Salz berechnet.

	a Rohsalz	b 1 $\frac{1}{2}$ St.	c 2 $\frac{1}{2}$ St.	d 3 $\frac{1}{2}$ St.	e Sodasalz
Kohlenstoff (als Sägespäne)	1,11	0,32	0,38	0,10	—
Unlösliche Substanz	9,95	0,93	1,00	0,97	0,97
Na ₂ CO ₃	78,30	79,04	80,05	81,07	81,86
NaOH	7,59	6,30	5,42	4,40	3,97
Na ₂ SO ₄	7,71	9,12	10,27	10,85	11,06
Na ₂ SO ₃	0,82	1,77	0,83	0,38	0,21
Na ₂ S ₂ O ₃	1,05	Spur	—	—	—
Na ₂ S	0,33	Spur	Spur	Spur	Spur
Procente des unoxydirten Schwefels vom Totalschwefel	31	17	8,3	3,6	2,0
Procente des Na ₂ O, welches als NaOH vorhanden war, vom Total-Na ₂ O	11,4	9,5	8,2	6,9	6,0

Es ergibt sich hieraus, daß sowohl der unoxydirte Schwefel als das kauftische Natron regelmäßig abnehmen, der erstere jedoch viel schneller als das letztere; das Na₂S verschwindet sogar sehr bald bis auf eine Spur, ebenso das Thiosulfat; der unoxydirte Schwefel ist schließlich nur als Sulfid vorhanden und beträgt nur noch 2 Proc. des Gesamtschwefels, von dem 98 Proc. jetzt als Sulfat vorhanden sind, während am Anfang das Verhältniß 31 : 69 war. Dagegen ist, wie man sieht, das Natrium viel schwerer zu behandeln und bis zuletzt nicht vollständig zu entfernen. Ob und wie weit die Carbonisirung des Natriums in dem Ofen dem Kohlenstoff der Sägespäne oder der Kohlenäure der Feuegase zuzuschreiben ist, läßt sich nicht entscheiden; doch reichten die 1,11 Proc. Kohlenstoff, welche von Anfang an vorhanden waren, zu der beobachteten Wirkung zu.

Man hat bemerkt, daß das Sodasalz häufig, auch wenn es ganz weiß aus dem Ofen gezogen worden ist, nach einiger Zeit an der Luft gelb wird. Es ist gar keinem Zweifel unterworfen, daß dies davon herkommt, daß das in der weißen

Soda vorkommende Eisenoxydulsalz in Eisenoxyd übergeht. Die Gesamtmenge von Eisen ist in vielen Fällen bei einem gelb werdenden Salze nicht größer, sondern sogar kleiner als bei einem weiß bleibenden; man kommt also schon dadurch auf den Gedanken, daß in dem letzteren eine Verbindung vorhanden sein muß, welche das Eisenoxydul vor Drydation schützt. In der That fand man z. B. bei einem gelb werdenden Salze (a) und einem nicht gelb werdenden (b) durch Titriren der angesäuerten Lösung mit Chamäleon:

Procente Fe	Procent Sauerstoff absorbirt
a) 0,020	0,0211
b) 0,018	0,0631

Die Wirkung des Chamäleons rührt von der Gegenwart von schwefligsaurem Natron her, und es ist gerade dieses, welches die Drydation des Eisens und damit das Gelbwerden der Soda verhindert. Wenn man also nicht das Eisen vorher hat vollständig entfernen können, so kann man das Gelbwerden dadurch vermeiden, daß man absichtlich etwas mehr Schwefelnatrium in den Laugen läßt, welches dann Sulfit bildet. Dies gilt hauptsächlich vom „kaustischen Sodasalz“, denn bei carbonisirtem Salz kann man das Eisen durch gutes Carbonisiren und völliges Absetzen schon vorher entfernen. Das von Ferrochannatrium herführende Eisen wird von dieser Betrachtung nicht betroffen.

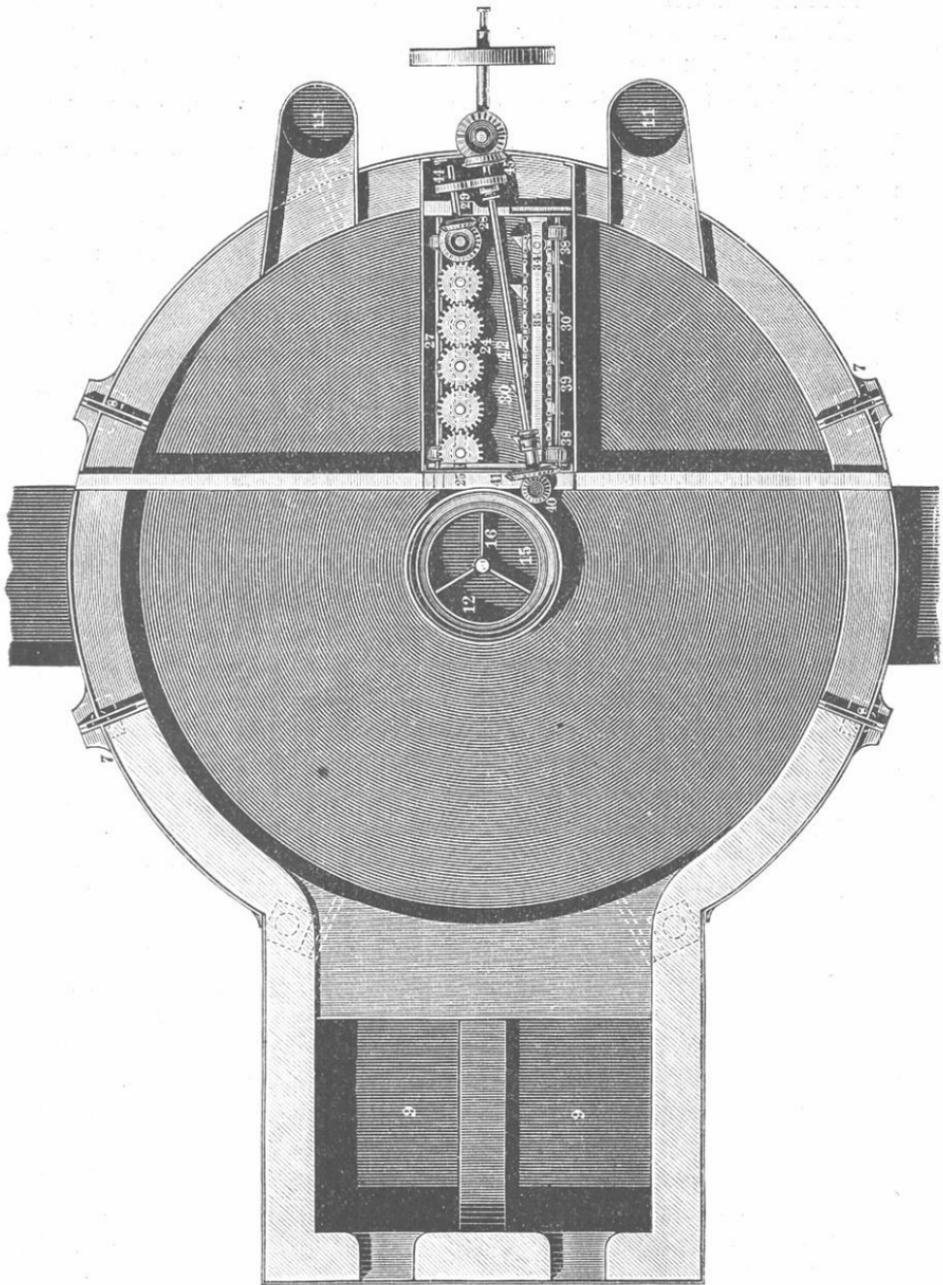
In Deutschland sollen manche Fabrikanten im Calcinirofen etwas Ultramarin zusetzen, um durch dessen Blau das Gelb der Soda zu Weiß zu compensiren, genau wie man es in der Papierfabrikation, Bleicherei und Glasfabrikation (in letzterem Falle mit Kobaltoxyd) macht. In England hat man versucht, dieselbe Wirkung durch Zusetzen von ganz wenig regenerirtem Braunstein schon in der Abdampfpfanne, aus welchem sich beim Glühen blaues mangansaures Natron bildet, zu erreichen.

Nach dem, was oben über die Schwierigkeit der Arbeit beim Carbonisiren mit Sägespänen gesagt worden ist, kann es nicht Wunder nehmen, daß man auch hier versucht hat, die Handarbeit durch mechanische Arbeit zu ersetzen. Die zu erfüllenden Bedingungen sind ja sehr einfache: Trocknen bei mäßiger Wärme, dann Zerkleinerung zu Pulver und Erhitzen auf höhere Temperatur unter oftmaligem Umwenden, um den Dfengasen Gelegenheit zur Wirkung zu geben. Aber es hat lange Zeit gedauert, ehe hier irgend welcher Erfolg erreicht wurde. 1863 wurde auf Veranlassung von Stevenson und Williamson ein sehr sinnreicher Apparat von Napier construirt und erbaut, welchem nur einige Worte gewidmet werden können, da er sich eben als ein Maschinenbauer-Apparat, aber nicht als chemischer Ofen erwies und nach sehr kostspieligen Versuchen wieder aufgegeben werden mußte. Er bestand aus einem eigenthümlichen Flammofen, dessen Sohle eine etwa 40° ansteigende Treppe vorstellte, deren einzelne Stufen durch eine Maschine fortwährend geschüttelt wurden. Oben endete die Treppe in einen großen Trichter mit einer Speisewalze. In dem Trichter und oben auf der Treppe wurde das Salz getrocknet und carbonisirte sich in der That auf seinem Wege nach abwärts vollständig; unten wurde es schließlich noch gesiebt und das Größere durch eine Walze gleich zerquetscht. Das Ganze wurde dann durch

einen Elevator gehoben und passirte durch einen zweiten, ganz ähnlich construirten Ofen, in welchem aber viel stärkere Hitze herrschte, um die eigentliche Calcinirung zu besorgen. Während nun der erste Theil der Operation, das Trocknen und das Imprägniren mit Kohlenäure, vollständig gelang, so verstopfte sich doch der zweite Ofen fortwährend durch schmelzendes Salz und erwies sich als unbrauchbar.

Später hat man aber das Ziel vollständig erreicht, indem man die für metallurgische Zwecke schon früher mit Erfolg angewendeten Oefen mit kreisförmigem, rotirendem Herde (vgl. z. B. Gibb und Gelstharpe's Kupfer- Calcinirofen, Bd. I, S. 731) für den vorliegenden Zweck in Anspruch nahm. Zuerst scheint dies von Churchill geschehen zu sein; dann folgte eine Construction von Schofield (Engl. Pat. 1875, Nr. 511), welche schon fast alle Züge der jetzt üblichen Oefen enthält. Diese selbst sind von Mactear construirt worden (Engl. Pat. vom 17. Mai 1876, Nr. 2073), dessen einzige Neuerung gegenüber Schofield's Oefen die ist, daß er die Entleerung des Ofens, statt an der Peripherie, im Centrum bewerkstelligt. Außerdem kommt ihm aber das nicht geringe Verdienst zu, durch sehr solide Ausführung und energische Bemühungen den Ofen zu einem Apparate gestaltet zu haben, welcher allen Anforderungen entspricht, und welcher sich in den großen englischen und einigen continentalen Fabriken nicht nur für diesen, sondern auch für andere Zwecke (z. B. Calciniren der Ammoniakfoda) eingebürgert hat. Der Mactear'sche Ofen ist in Fig. 248 u. 249 im Horizontal- und Verticalschnitt abgebildet. Die kreisförmige Sohle 1 besteht aus Eisenblech, 6,09 m im Durchmesser, ausgefüttert mit feuerfesten Ziegeln, befestigt auf Rahmen 2, in welchen Räder 3 angebracht sind; die letzteren laufen auf einer kreisförmigen Schiene 4 unterhalb des Ofens. Die Ofensohle 1 hat einen aufstehenden Rand 5 von 0,533 m Höhe und wird von einem Gewölbe 6 überdeckt, welches auf gußeisernen, aus Kreissegmenten bestehenden Trägern 7 ruht, die ihrerseits auf Pfeilern 8 (durch punktirte Linien angedeutet) ruhen. Das Gewölbe hat auf 6 m Spannung nur 46 cm Höhe, ist aber dabei doch völlig stabil, obwohl es von oben fast flach aussieht. Es ist in Hebburn ebenso wie der ganze Ofen aus den ausgezeichnet feuerfesten Ziegeln der Glenboeg Fire Brick Company in Glasgow gebaut. Zwei Feuerungen 9 communiciren durch eine Passage 10 mit dem Raume zwischen der Ofensohle und dem Gewölbe 6, und die Feuergase entweichen durch zwei Canäle 11 fast gegenüber der Eintrittsöffnung 10. Zur Beschickung des Ofens dienen eine oder mehrere (nicht gezeichnete) Eintragungsöffnungen an passender Stelle im Deckgewölbe. Zum Ausleeren dient eine abgestutzt kegelförmige Oeffnung 12 im Mittelpunkte der Sohle (deren Eisentheil 1,06 m im Durchmesser hat), deren eisernes Futter bis unterhalb der Ofensohle hervorragt. Darüber befindet sich im Ofengewölbe eine etwas größere, mit Eisen ausgefütterte Oeffnung (1,22 m weit). Zum Verschlusse derselben dient ein eiserner, mit feuerfesten Steinen auswendig belegter Cylinder 15, welcher in der Verschlußstellung, wie der Querschnitt sie zeigt, auf der oberen Kante des Eisenfutters der Entleerungsöffnung 12 ruht, während sein Obertheil die Oeffnung 14 im Gewölbe 6 verschließt. Durch zwei im Innern des Cylinderventils 15 angebrachte Reihen von Armen 16 und 17 ist es an

Fig. 248.



einem Drehholzen befestigt; vermittelst der oberen Arme 16 hängt es an der Kette 18, durch welche man es auf und nieder läßt; die unteren Arme 17 dienen

zur Befestigung einer Führungsstange 19, welche in der durch Arme in der Oeffnung 12 befestigten cylindrischen Führung 20 gleitet. Durch die Oeffnung 12

und das Ventil 15 kann die Luft frei von unten nach oben streichen, wodurch Ueberhitzung der Eisentheile vermieden wird. Wenn man den Ofen entleeren will, so wird das Cylinder Ventil 15 in die obere Oeffnung hinaufgezogen, und der Inhalt des Ofens dann in einen darunter stehenden eisernen Wagen ausgezogen.

Während der Arbeit rotirt die kreisförmige Sohle langsam und die Masse wird dabei fortwährend durch einen (schon von Schofield genau so angegebenen) Mührapparat gewendet. Dieser befindet sich zwischen der Centralöffnung und dem Sohlenrande an der Stelle, wo die beiden Abzugsflüchse einen Raum zwischen sich lassen, wird also vom Feuer gar nicht berührt. Er besteht aus einer Anzahl von Gabeln 21, befestigt am unteren Ende von stehenden Wellen 22, welche in einem Rahmen 23 durch Zahnräder 24 an ihrem oberen Ende in der Art mit einander verbunden sind, daß sie abwechselnd in entgegengesetztem Sinne rotiren. Die Gabeln 21 sind diametral angeordnet, und zwar so, daß ihre Arbeitszonen etwas über einander greifen, ohne daß jedoch die

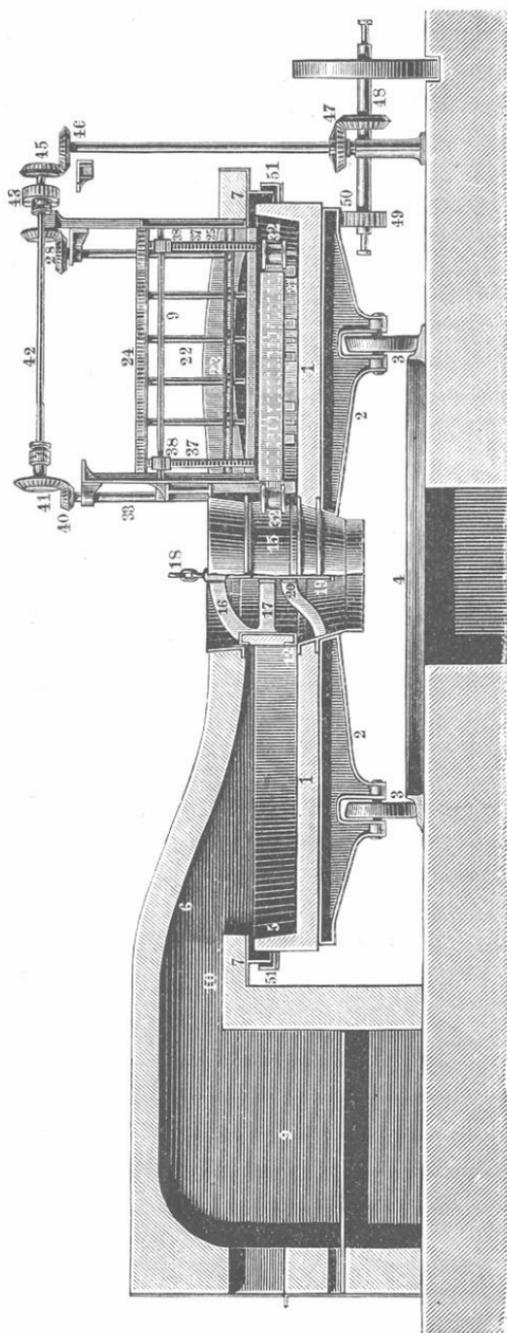


Fig. 249.

Gabeln selbst einander im Wege sind. Der Rührapparat kann ganz ausgehoben oder mehr oder weniger gesenkt werden, indem der Rahmen 23 in senkrechten Führungen 25 auf einem festen Rahmenwerk gleitet. Zum Heben dient eine verticale Zahnstange und ein Getriebe auf der horizontalen Welle, welche durch eine Kurbel umgedreht wird. Die mechanische Bewegung wird dem äußersten der verticalen Rührer 22 dadurch ertheilt, daß eine Verlängerung desselben durch ein conisches Rad 28 durchgeht, in welchem er mit Nuth und Feder spielt, so daß er der verticalen Bewegung des Rahmens 23 folgen kann. Das Rad 28 arbeitet mit einem anderen conischen Rade, das auf der kurzen horizontalen Welle 29 sitzt, deren Bewegung, wie später beschrieben, ausgeführt wird.

Das Ausleeren der fertigen Masse durch die Centralöffnung 12 kann man durch Handarbeit bewerkstelligen; es geschieht jedoch in der That auf mechanische Weise durch eine Anzahl Schaber 30, welche an einer endlosen Kette sitzen, die durch Riemscheiben 32 am unteren Ende der verticalen Wellen 33, 34 bewegt wird. Diese Wellen 33, 34 sitzen in einem Rahmen 35, welcher in den Führungen 36 gleitet und durch die Zahnstange 37, das Getriebe 38 und die horizontale Welle 39 vermittelt einer Kurbel nach Belieben gehoben oder gesenkt werden kann. Die Bewegung wird dem Entleerungsapparat durch eine Verlängerung der Verticalwelle 33 mitgetheilt, welche mit Nuth und Feder durch das conische Rad 40 durchgeht, und somit die Verticalbewegung des Rahmens 35 gestattet. Die Bewegung erfolgt vermittelt des correspondirenden Zahnrades 41, der Horizontalwelle 42 und der Zahnräder 43 und 44, welches letztere gleichfalls auf der oben erwähnten Welle 29 sitzt. Die Welle 42 kann durch eine mit den Rädern 41 und 43 in Verbindung stehende Klauenkuppelung ein- oder ausgerückt werden, und sie wird ihrerseits getrieben durch conische Räder 45, die stehende Welle 46, die conischen Räder 47 und die Welle 48, welche ihrerseits durch eine Riemscheibe von der Maschine aus in Bewegung gesetzt wird. Die Welle 48 setzt zugleich die Ofensohle in rotirende Bewegung vermittelt des Getriebes 49, welches in die kreisförmige Zahnstange 50 eingreift, die an dem Rahmenwerk der Ofensohle 1 angebracht ist. Endlich ist um den aufstehenden Rand der Ofensohle noch die kreisförmige Rinne 51 angebracht, welche mit Soda oder auch mit Sand gefüllt ist, und in welche eine von dem kreisförmigen Gewölbeträger 7 herabkommende Rippe eintaucht, so daß ein genügend dichter Verschuß zwischen dem festen Gewölbeträger 7 und der rotirenden Sohle 1 entsteht.

Man kommt mit dem Mactear=Ofen im Ganzen etwa auf 110 Tonnen in einer sechstägigen Wochencampagne, wenn man wie früher gewöhnlich noch 2 Proc. Natrium in der Soda lassen will, aber nur auf 90 Tonnen wöchentlich, wenn man das Natrium so vollständig wie möglich entfernen will¹⁾. Man kommt jetzt am Dyne bei Anwendung von Sägespänen, also ohne Carbonisiren mit Gas, aber allerdings nur bei besonderer Sorgfalt, bis auf 0,25 Proc. NaOH

¹⁾ Mactear selbst spricht im Journ. of the Society of Arts 1878, p. 561 von 150 Tonnen in sechs Tagen, aber diese Angabe ist stark übertrieben; die obigen Angaben sind aus ganz authentischer Quelle.

in der Soda hinunter; man kann daher schließlich eine viel größere Hitze als früher erreichen und erhält dadurch auch eine weißere Soda. Das Product eignet sich daher namentlich ausgezeichnet für Krystallsoda, speciell deshalb, weil das Eisenoxyd in sehr dichtem Zustande ist und sich sehr leicht beim Auflösen absetzt; auch ist es erheblich dichter, als das mit Handarbeit calcinirte, so daß man ein Zehntel an Faßraum erspart. An Kohlen verbraucht man sicher nicht weniger, als bei Handarbeit, nämlich 40 Proc. vom Gewicht der Soda, ohne den Dampf zu rechnen¹⁾. Die Hauptersparniß ist aber diejenige an Arbeit; sie kostet nämlich nur 1 bis 1½ Mk. pro Tonne, gegenüber 3½ bis 4 Mk. bei den Handöfen; ein einziger mechanischer Ofen ersetzt am Tyne sechs Handöfen, in Lancashire, wo man ohne Sägespäne und mithin schneller arbeitet, etwas weniger.

Folgende von Mactear (a. a. D.) gegebene Tabelle zeigt das Fortschreiten der Reaction bei einer Operation, wobei alle Zahlen als Procente auf je 100 Thln. nutzbaren Natrons (Na_2O), also englischer Gräbigkeit, berechnet sind.

Nr.	Zeit		NaOH	NaCl	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2SO_3	Na_2SO_4	Aller Schwefel berechnet als Na_2SO_4	Na_2S	
	h	m								
1	3	0	15,17	3,26	2,87	2,12	3,88	13,33	1,0406	Nasses Salz
2	3	30	13,25	3,29	4,69	0,53	3,81	13,33	{0,2582 0,10757	{Bezeichnung ganz eingetragen, noch immer naß
3	4	0	11,20	3,18	4,60	1,00	3,80	13,48	0,0965	Feucht
4	4	30	5,40	3,28	0,86	3,75	7,31	13,43	0,06308	Trocken
5	5	0	2,87	3,28	0,72	1,44	10,37	13,38	0,0313	Ganz trocken
6	5	30	1,90	3,28	0,59	0,23	12,03	13,42	0,0126	{Veinahe rothglühend
7	6	0	1,75	3,29	0,19	0,04	12,93	13,48	Spur	Rohtglühend
8	6	30	1,61	3,28	nichts	0,04	13,39	13,48	nichts	—
9	7	0	1,46	3,28	—	0,04	13,40	13,49	—	—
10	7	30	1,31	3,28	—	0,04	13,45	13,45	—	—
11	8	0	1,31	3,28	—	0,04	13,45	13,45	—	—

Die Frage, ob nicht in dem Mactear'schen Ofen etwas mehr Soda als in Handöfen auf mechanischem Wege durch das continuirliche Umrühren in dem stark ziehenden Ofen verloren geht, ist noch nicht endgültig gelöst; der außerordentlich feinpulverige Zustand der Soda in dem Drehofen würde dies allerdings begünstigen, aber es scheint sich keinesfalls um erhebliche Beträge zu handeln.

¹⁾ Zwar behauptet Mactear a. a. D. eine Kohlenersparniß von 30 Proc., aber daran ist nicht zu denken; wenn auch im besten Falle etwas weniger Kohlen als beim Handofen zum Feuern selbst gebraucht werden, so geht doch mindestens ebenso viel für Dampf darauf.

Stevenſon (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 502) macht darauf aufmerkſam, daß der Mactear=Ofen in Bezug auf das „Carbonifiren“ ſelbſt nicht ſo günſtig wie der Handöfen iſt, deſſen faſt immer offene Arbeitsthür mehr Luftzutritt behufs Drydation des Schwefelnatriums und der Kohle geſtattet. Ausführlichere Bemerkungen darüber macht Stuart (ebend. S. 607), der Obigem zuſtimmt, und darauf aufmerkſam macht, daß in jenem Ofen viel dicke geſchmolzene Maſſen entſtehen, die ſich nachher ſchlecht auflöſen. Der Ofen koſtet pro Tonne Soda mehr Anlagecapital als Handöfen, und $8\frac{1}{2}$ d. (= 68 Pfg.) pro Tonne Soda Reparaturen. Eine Erſparniß an Brennmaterial findet nicht ſtatt. Dagegen wird die Soda beſſer „carbonifirt“, freier von Natrium und weißer; ferner viel dichter, ſo daß ſie weniger Fäſſer erfordert, und auch das dichtere Eiſenoxyd beim Auflöſen für Kryſtalljoda ſich ſchneller und vollſtändiger abſetzt. Der Arbeitslohn iſt 1 sh. pro Tonne Soda, gegenüber 3 sh. bei Handöfen; aber von dieſer Erſparniß von 2 sh. muß die Hälfte abgezogen werden, für Capitalszinſen, Reparaturen und Dampf, ſo daß nur 1 sh. pro Tonne Erſparniß übrig bleibt.

Die Handelsjoda.

Ein ordinäres calcinirtes Sodasalz (Secunda=Soda), ſo wie es nach der Beſchreibung erhalten wird, ſoll ſchon in der Hitze, ſicher aber beim Erkalten weiß, nicht gelb oder gar röthlich ſein; ſo weiß wie raffinirte oder „prima“ Waare kann man es natürlich nicht verlangen. Uebrigens iſt häufig ein gelbliches Sodasalz beſſer carbonifirt, als ein reines weißes; dies wird der Fall ſein, wenn Eiſenoxydsalze in größerer Menge vorhanden ſind, deren Farbe in dem Sodasalz jedoch verſchwindet; erſt wenn durch ſtärkeres Calciniren die Salze in Eiſenoxyd übergegangen ſind, wird die gelbliche Farbe hervortreten (S. 582). Häufig iſt die Farbe bläulich, was entweder von etwas Ultramarin oder von manganſaurem Natrium herkommen kann, welche ſich ja ſchon in der rohen Soda bilden, aber, wie wir ebenda geſehen haben, neuerdings zuweilen ſogar abſichtlich zugeſetzt werden. Wenn die Soda aber grau iſt, ſo deutet dieſes auf ſchlechtes Carbonifiren und Calciniren; ſie wird dann meiſt viel Natrium und unoxydirte Schwefelverbindungen enthalten. Gutes Sodasalz ſoll nach dem Mahlen nur wenige ſchwarze oder rothe Punkte zeigen. Sein Gehalt an Natrium ſoll, außer bei „kaufiſchem Sodasalz“ oder „Caſſeler Soda“, 2 Proc. unter keinen Umſtänden überſteigen; wenn es für die Fabrikation von Kryſtalljoda beſtimmt iſt, ſo wird manchmal ein Maximum von 1 Proc. Na_2O als NaOH verlangt, was bei mit Kohlenſäure carbonifirten Laugen unſchwer, aber dann gar nicht leicht innenzuhalten iſt, wenn, wie am Tyne, ſämmtliche Mutterlaugen mit hineingearbeitet ſind und mit Sägeſpänen, nicht mit Gas carbonifirt worden iſt; nur bei Mactear's mechaniſchem Calcinirofen geht es leicht an. Schwefelnatrium darf in einer auch nur mittelmäßig calcinirten und carbonifirten Soda mit Bleipapier zc. gar nicht nachzuweiſen ſein; eine Löſung von 1 g z. B., mit etwas Stärkeliöſung verſetzt, ſoll durch den erſten Tropfen Jodlöſung gebläut werden. Beſſer als Bleipapier iſt eine alkalische Bleilöſung

(Bleioxyd-Natron). Ganz geringe Mengen von niedrigeren Oxydationsstufen fehlen übrigens nie in einer Soda von eben beschriebener Herkunft, sind aber nur nachzuweisen, wenn man größere Quantitäten, z. B. 50 g, in Arbeit nimmt. Man wird eine Secunda-Soda noch immer für völlig probefähig ansehen, wenn sie nicht über 0,1 Proc. oxydirbare Schwefelverbindungen enthält; für die meisten Fälle schadet sogar das Zweifache oder Dreifache dieser Quantität gar nichts. Die genaueste analytische Methode für kleine Mengen von Schwefelnatrium ist die von Lestelle (vergl. S. 90).

Unterschwefligsaures Natrium (Thiosulfat) kann in einer calcinirten Soda nicht vorkommen, da es schon im Anfang der Glühperiode zerstört wird. Schwefligsaures Natrium kommt dagegen fast regelmäßig, wenn auch in sehr kleinen Quantitäten, in der Secunda-Soda des Handels vor; nachzuweisen durch Jodlösung oder andere bekannte Mittel.

Von unlöslichen Substanzen soll eine gute Secunda-Soda nicht mehr als 1 bis $1\frac{1}{4}$ Proc. enthalten; $1\frac{1}{2}$ Proc. ist schon als ein Maximum anzusehen. Sie bestehen größtentheils aus Calciumcarbonat, daneben auch etwas Thonerde, mit etwas Kieselsäure, aber nur minimale Mengen von Eisenoxyd, außer bei rothgelben, sehr schlecht aussehenden Sorten.

Die Feuchtigkeit soll bei frischer Soda nicht $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Proc., und bei guter Verpackung selbst nach einiger Zeit nicht viel über 1 Proc. betragen. Bei 2 Proc. Feuchtigkeit ist die Soda häufig schon klumpig und mißfarbig.

Die beiden stets in der Soda vorkommenden indifferenten Salze, das Chlor-natrium und Natriumsulfat, üben fast nie einen schädlichen, aber auch keinen nützlichen Einfluß aus, wenigstens in den Quantitäten, in welchen sie in gewöhnlicher (nicht absichtlich reducirter) Soda vorkommen, und werden daher im täglichen Verkehr nicht bestimmt, nur für besondere Zwecke. Es ist jedoch den Fabriken zu empfehlen, öfters genauere Analysen eines Durchschnittsmusters ihrer Production anzustellen; für die tägliche Controle genügt es aber, wenn die Arbeit jedes Mannes pro Schicht auf Alkalinität und bei nicht carbonisirten Laugen auch auf Natrium unterjucht wird. Die Methoden für beide Fälle sind S. 86 ff. beschrieben.

Analysen von Handelsjoda.

	Französische Sorten von carbonisierter und raffinierter Soda nach Tiffandier (Monit. Scient. 1868, p. 979)						Französische Sorten von laufigem Sodasalz nach Tiffandier				Von Ringluhl nach Unger	Liverpool		Raffinirt	Masjoda nach Bolley
	76,67	87,01	92,34	95,39	98,20	82,47	88,09	84,54	81,67	62,13		77,08	78,55		
Natriumcarbonat	—	—	—	—	—	2,11	6,25	7,12	10,25	17,20	4,88	4,15	—	—	—
" hydrogbd.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,63?	—	—	—	0,55?
" sulfit	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,35	—	—	—	—	—
" sulfit	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8,66	5,11	1,70	0,35	0,65	—
" sulfat	8,51	3,25	2,15	1,50	0,35	8,80	1,62	2,15	2,50	3,41	7,13	5,62	0,99	7,66	—
" chlorid	12,48	6,41	3,28	2,11	0,99	4,32	2,43	3,50	4,11	2,56	2,40	0,25	—	—	—
" silicat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,11	—	—	—	—	—
" aluminat.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Calciumcarbonat	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,32	0,33	—	0,07	—
Eisenoxyd	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,32	0,27?	—	—	—
Unlösliches	0,12	0,22	0,08	—	0,06	0,12	0,11	0,21	0,09	0,62	0,66	0,48	0,06	1,29	—
Wasser	2,22	3,11	1,15	1,00	0,40	2,10	1,50	2,48	1,38	3,96	1,06	8,65	0,40	8,43	—

Der Fortschritt, welchen die Soda in den verschiedenen Reinigungsoperationen macht, geht recht deutlich aus den Tabellen von Brown (Viebig's Jahrb. 1847/48, S. 1052; Polyt. Journ. III, 343) hervor, doch muß man sagen, daß die betreffende Fabrik heutzutage keine große Ehre einlegen würde.

	Rohsalz uncalciniert		Kaufliches Sodasalz daraus gewonnen		Rohsalz für carbonirte (calcinierte) Soda		Calcinitre (carbonirte) Soda		Durch Auflösen und Calciniren raffinirte Soda		Calcinitre Kristallsoda		Kristallsoda	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Natriumcarbonat . .	68,907	65,513	71,614	70,461	79,641	80,918	84,002	83,761	84,314	84,721	98,120	97,984	36,47	36,93
" hydroxyd . . .	14,433	16,072	11,231	13,132	2,712	3,924	1,060	0,734	Spur	0,280	—	—	—	—
" sulfat	7,018	7,812	10,202	9,149	8,641	7,431	8,560	9,495	10,260	9,764	1,076	1,124	0,94	0,54
" sulfid	2,231	2,184	1,117	1,136	1,238	1,110	Spur	0,386	Spur	—	—	—	—	—
" hypofuffit . .	Spur	Spur	—	—	Spur	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—
" sulfid	1,314	1,542	—	—	Spur	0,230	—	—	—	—	—	—	—	—
" chlorid	3,972	3,862	3,051	4,279	4,128	3,142	3,222	3,287	3,480	3,140	0,742	0,563	0,42	0,31
" aluminat . . .	1,016	1,232	0,923	0,734	1,176	1,014	1,013	0,620	0,632	0,716	—	—	—	—
" fificat	1,030	0,800	1,042	0,986	1,234	1,317	0,984	0,780	0,414	0,318	—	—	—	—
" unlösliches . .	0,814	0,974	0,316	0,464	0,972	0,768	0,716	0,846	0,250	0,498	—	—	62,15	62,21
	100,735	99,941	99,496	100,341	99,742	99,854	99,557	99,909	99,350	99,437	99,938	99,671	99,98	99,99

Bayer

Verschiedene der oben gegebenen Analysen sind mit großer Vorsicht aufzunehmen. Wenn z. B. in einer Soda 0,63 oder 0,55 Schwefelnatrium angegeben werden, so erscheint dies fast unglaublich hoch. In einer Soda, welche als raffiniert und speciell für (gegossenes) Spiegelglas bestimmt bezeichnet ist, soll 0,27 Proc. Eisenoxyd vorgekommen sein; dies ist völlig unglaublich. Bei den französischen Analysen sind das Silicat und Aluminat augenscheinlich in dem Carbonat mit inbegriffen. Die Wassermenge in einigen der Sorten beweist, daß es ganz alte Muster waren.

Ueberhaupt sind sämmtliche oben angeführte Analysen für den heutigen Standpunkt der Sodafabrikation nicht mehr maßgebend. Dies zeigt sich z. B. aus folgender Analyse einer Soda aus dem täglichen Betriebe der Chemischen Fabrik Griesheim (nach H. Hoffmann, Chem. Ind. 1879, S. 418):

Natriumcarbonat	98,20
Chlornatrium	0,10
Natriumsulfat	0,69
Sulfit und Thiosulfat	0,10
Unlösliches	0,11
Wasser	0,67
	99,87

Das Mahlen und Verpacken der Soda.

Der größte Theil der in den Handel gehenden Soda wird vorher gemahlen. Nicht nur hat sie in diesem Zustande ein viel besseres Aussehen als in ungemahlenem und ist für den Consumenten leichter zu behandeln, sondern die Kosten des Mahlens betragen auch viel weniger als die Extrakosten der Verpackung bei ungemahlener Soda, welche etwa 50 Proc. mehr Raum einnimmt. Nur das kaustische Sodasalz wird meist ungemahlen verkauft, weil es sich zu schwer mahlen läßt, vermuthlich wegen seiner Feuchtigkeit anziehenden Eigenschaft, denn auch gewöhnliches Sodasalz ist so viel schwerer zu mahlen, wenn es ganz kalt geworden ist und auch nur ein wenig Feuchtigkeit angezogen hat.

Zum Mahlen der Soda wendet man entweder Mühlen mit Bodenstein und aufrechtem Läufer (Kollermühlen) oder solche mit horizontalen Steinen, nach Art der Getreidemühlen, an. Bei den ersteren bestehen gewöhnlich sowohl die Bodenplatte als die Läufer aus Gußeisen. Sie liefern sehr schönes Product, aber viel weniger für gleichen Kraftverbrauch, als die horizontalen Mühlen, und sie erfordern es auch, daß das Mahlgut gesiebt werde, was im letzteren Falle fortfällt. Sie sind daher nur noch selten in Anwendung, außer allenfalls zum Zerdrücken der großen und harten Klumpen, welche den Steinen der horizontalen Mühlen sehr schaden.

Die fast allgemein üblichen horizontalen Mühlen sind ganz wie Getreidemühlen gebaut und brauchen hier nicht beschrieben zu werden; jedoch muß bemerkt werden, daß die französischen Quarzmühlsteine sich für diesen Zweck nicht gut eignen und daß fast immer die Mühlsteine aus blauer Lava dazu genommen

werden, welche von Andernach kommen. Sie sind zwar nicht ganz so hart wie die französischen Steine, widerstehen aber viel besser der heißen Soda, ohne zu springen.

Local mögen wohl auch Carr'sche Desintegratoren oder irgend andere der neueren Zerkleinerungsapparate zum Mahlen der Soda angewendet werden.

Das Mahlgut fällt stets direct in die Versandtfässer, welche auf einem beweglichen Untersatze stehen, der mittelst Rollen auf einer kleinen Eisenbahn läuft, so daß, wenn ein Faß voll ist, man es ohne Mühe auf seinem Untersatze fortschieben und ein anderes auf einem neuen Untersatze unterschieben kann. Es kommt nun aber sehr darauf an, wie das Faß gefüllt wird. Die gewöhnliche Dimension der Sodafässer im Tyne-District und in Glasgow ist 1,015 m Höhe und 0,815 m Durchmesser an der weitesten Stelle. Ein solches Faß, lose gefüllt, wie das Mahlgut von der Mühle hineinfällt, hält nur 300 bis 350 kg. Wenn man es aber von Zeit zu Zeit gut rüttelt und hin und wieder mit einem hölzernen Hammer klopft, so faßt es 550 bis 600 kg, zuweilen darüber, und das sollte man als Minimum verlangen. Man kann aber mit weniger Arbeit und Beschädigung der Fässer verfahren, wenn man an der Mühle eine ganz einfache Vorrichtung (ein Excenter) anbringt, wodurch dem Untersatze des Fasses fortwährend eine sanft rüttelnde Bewegung gegeben wird; alsdann fassen die Fässer bis 750 kg. Man muß übrigens für solche Belastung die Fässer auch stärker nehmen, und nicht nur aus Kiefern, sondern theilweise aus Lärchenen oder eichenen Dauben anfertigen.

In Lancashire, wo man zum Verpacken der Soda sich häufig die bedeutend größeren, ganz eichenen Zuckeroxhose (hogsheads) verschaffen kann, in denen der Rohzucker aus Westindien nach Liverpool importirt wird, bringt man oft über 1000 kg in ein Faß. Da beim überseeischen Transport nur der Raum, nicht das Gewicht bezahlt wird, so verpackt man daselbst in den größeren Fabriken die Soda mit Hilfe von mechanischen Vorrichtungen; während des Mahlens geht ein schwerer Stempel von etwa 300 mm Durchmesser in dem Fasse auf und nieder, und zu gleicher Zeit dreht sich der Untersatz des Fasses langsam um seine Achse, so daß jeder Theil des Fasses allmählig unter den Stempel kommt. Man bekommt dann bis 1250 kg in einen Oxhose.

Fig. 250 (a. f. S.) zeigt eine einfachere, Fig. 251 eine etwas complicirtere Faßpackmaschine. In Fig. 250 ist das Faß auf der gußeisernen Plattform *b* mittelst Eisenpflocken *cc* befestigt. *b* dreht sich um ein auf einer Steinunterlage befestigtes Charnier *d* und wird auf der anderen Seite durch eine von der Siebmaschine mitbewegte unrunde Scheibe *e* in schüttelnde Bewegung versetzt. Statt der unrunder Scheibe *e* kann man auch eine Mittelscheibe von der Form Fig. 252 anwenden.

In Fig. 251 wird der Stampfer *a* durch zwei Scheiben *bb* bewegt, die an einem Theile ihres Umfanges abgeseigt sind, so daß sie, dort angekommen, den Stampfer fallen lassen, ihn aber immer gleich hochheben, das Faß mag leer oder voll sein. Die Plattform *c* dreht sich mittelst ihres äußeren Zahnkranzes um den Lagerzapfen *d*, so daß das Faß ebenfalls immer mitgedreht wird und der Stampfer allmählig immer andere Stellen trifft.

Eine neue Faßverpackungsmaschine ist von Büßing in Braunschweig construirt worden (Chem. Ind. 1879, S. 443; Original mit Zeichner im „Maschinenbauer“ 1879, Heft 10, S. 158).

Kleinere (5 bis 600 kg haltende) Sodafässer sind meist aus Weichholz angefertigt; ein Vermischen von Weich- und Hartholzstäben hat wenig Zweck. Die Fässer werden am besten mit braunem Papier ausgelegt, um ein Verstäuben beim Schwinden des Holzes zu verhindern. Diesem Schwinden wird auch zweckmäßig durch öfteres leichtes Bewässern der Fässer auf Lager vorgebeugt; vor dem Versandt müssen die Reifen jedenfalls angezogen werden.

Fig. 250.

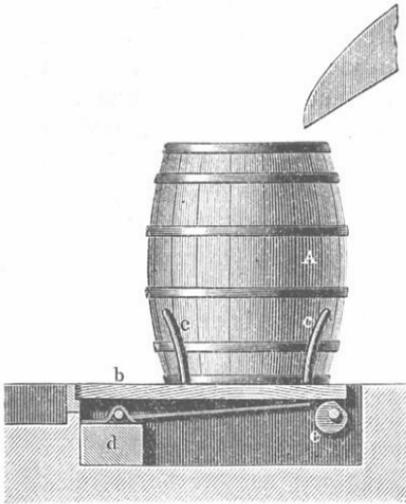


Fig. 251.

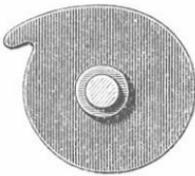
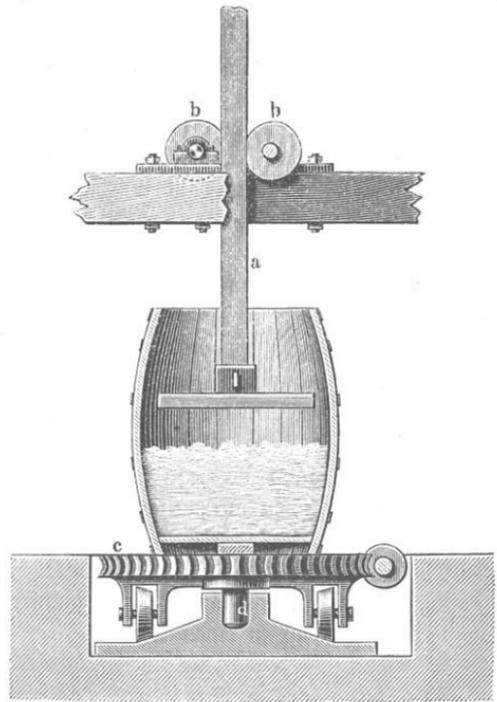


Fig. 252.



Da von den Käufern die Soda von sehr verschiedener Stärke verlangt wird, eine Fabrik aber nur eine oder zwei, selten drei verschiedene Stärken direct fabricirt, so wird oft die Aufgabe gestellt, eine stärkere Soda auf einen niedrigeren Grad zu reduciren. Dies geschieht wohl fast immer mittelst Kochsalzes, welches aber für diesen Zweck nicht mit seiner Feuchtigkeit angewendet werden darf, weil es dann das Mahlen der Soda zu sehr erschweren würde, sondern vorher in einem Flammofen (gewöhnlich in einem der Calciniröfen) bis zur völligen Entwässerung und Decrecitirung getrocknet werden muß. Man berechnet dann die zum Reduciren der Soda nöthige Quantität und setzt dieselbe während des Mahlens zu, am besten so, daß man schon vor dem Mahlen die entsprechenden Mengen

durch einander schaufelt und dann beide gemeinschaftlich durch den Elevator in den Mülhkrumpf gehen läßt. Nur auf diese Weise kann man den unangenehmen Reclamationen entgegen, welche bei ungleichmäßiger Mischung erwachsen können. Je mehr die Soda reducirt werden soll, um so schwieriger ist natürlich eine ganz gleichmäßige Mischung.

In England und Schottland wendet man häufig zur Verringerung des Gehalts der Soda das sogenannte Kelpsalz an, welches beim Bearbeiten des Kelps auf Kalisalze und Sod gewonnen wird (s. Polyt. Journ. 175, 148). Dieses besteht zum größeren Theile aus Chlornatrium, enthält aber hinreichend Soda (auch wohl ein wenig Potasche), um 8, manchmal selbst 12 englische alkalimetrische Grade (= 13,7 bis 20,5 deutschen Graden) zu zeigen. Früher war das Kelpsalz so billig, daß das Chlornatrium darin gar nichts kostete und auch die darin enthaltene Soda noch etwas unter dem Verkaufspreis vollgrädiger Soda zu stehen kam; man verwendete also natürlich dieses Material lieber als frisches Kochsalz, welches man bezahlen mußte. Seitdem ist der Preis des Kelpsalzes gestiegen, und da jetzt auch das Kochsalz in ihm theilweise bezahlt werden muß, so lohnt in den meisten Fabriken der geringe noch bestehende Preisvorthiel gegenüber dem Kochsalz nicht mehr, weil man natürlich bei Anwendung des Kelpsalzes, um die darin enthaltene Soda zu verwerthen, viel mehr als von Kochsalz zusetzen muß, und das Nisico ungenügender Mischung dadurch vergrößert wird.

Gutes Kelpsalz enthält 8 bis 10 Proc. Na_2CO_3 , 15 bis 16 Proc. Kalium- und Natriumsulfat, 8 bis 9 Proc. Wasser und 66 bis 68 Proc. Kochsalz.

Djann (Deutsch. Pat. Nr. 35438) will Soda speciell zum Gebrauche als Zuschlag bei der Entphosphorung des Eisens und zur Gewinnung des Phosphors dadurch vorbereiten, daß er sie in die Form eines Kugelstabes gießen läßt, dessen einzelne Kugeln leicht abgebrochen werden können.

Die Reinigung der Soda.

Raffinirte Soda.

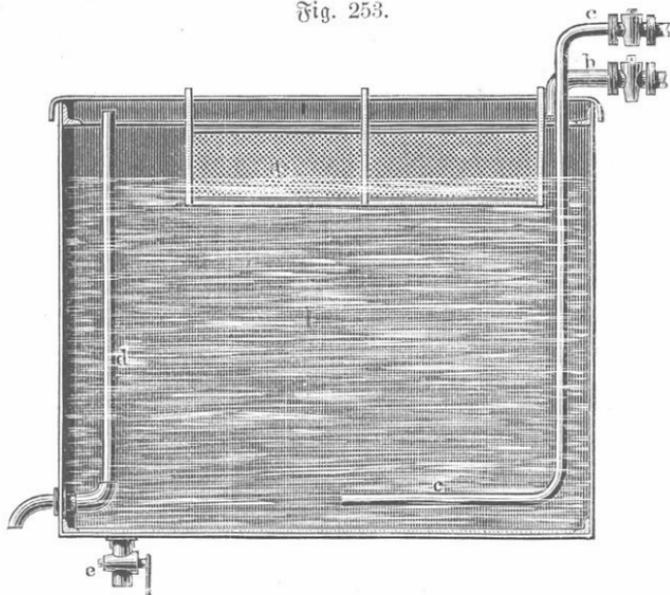
Für manche Zwecke ist das gewöhnliche Sodasalz des Handels, die calcinirte Soda (Secunda=Qualität des Handels) nicht rein genug. Der Magnatron- und namentlich auch der Eisengehalt derselben sind in gewissen Fällen störend, überhaupt das, was in der Secunda=Soda als unlöslicher Rückstand beim Auflösen bleibt. Dies kommt namentlich da in Betracht, wo die Soda als Ganzes, ohne vorheriges Auflösen und Absitzen, angewendet werden muß, also vor allem in der Glasfabrikation; für die feinsten Glasarten, sowie für einige andere Zwecke wird daher eine raffinirte Soda (Prima=Qualität, englisch: White Alkali) verlangt. Nur selten kann man die hierfür nöthige Reinheit der Soda schon beim Eindampfen, Soggen u. der Kohllauge erreichen, und muß zu dem Umwege greifen, das Kochsalz zu calciniren und dann wieder aufzulösen. Die wesentlichsten Hindernisse der directen Gewinnung von reiner Soda bilden das, wenn einmal gebildet, nicht gut zu entfernende Ferrocyanatrium, welches erst durch Calcinirung zerstört werden muß, und die auch sonst nicht gut vermeidliche Einmischung von unlöslichen Substanzen. Seitdem das Péchiney-Verfahren

(S. 470) u. a. m. die Entfernung des Ferrochans bewirkt hat, ist die Raffinirung der Soda für die meisten Fälle überflüssig geworden.

Schon wenn man die Laugen mit Kohlenensäuregas und Sauerstoff behandelt (S. 519 ff.), so bekommt man sie um so viel reiner als beim Carbonisiren mit Sägespänen, daß man die Soda meist nicht erst zu raffiniren braucht; doch ist sie nie ganz so schön, als durch Calciniren und Wiederauflösen raffinirte Soda.

Eine besondere Raffinirung der Soda wird daher meist nur auf die durch Carbonisiren mit Sägespänen am Thyne und in Glasgow dargestellte Soda angewendet. Sie ist in der Theorie eine höchst einfache Operation, da sie nur in einem Auflösen, Klären, Eindampfen und Calciniren besteht, aber in der Praxis verlangt sie doch recht viel Aufmerksamkeit; um ein den Anforderungen des Handels völlig entsprechendes Product zu liefern.

Fig. 253.



Die Soda wird dazu ungemahlen verwendet und zunächst aufgelöst. Zur Auflösung dienen verschiedene Methoden; sie sind identisch mit denen, welche bei der Fabrikation der Krystallsoda angewendet werden und sollen hier zugleich für diese mit beschrieben werden. In kleinen Fabriken hat man oft einfache vier- oder runde Eisenkästen (Fig. 253), in welchen ein starkes Drahtsieb *a* so aufgehängt ist, daß seine Unterfläche sich unterhalb des Flüssigkeitspiegels befindet; ein Wasserrohr *b*, ein direct einmündendes Dampfrohr *c* und ein Abflaßheber oder Hahn vervollständigen den Apparat. Am besten ist zum Ablassen ein Ausführröhr *d* mit innerem, umlegbarem Schenkel, welcher für gewöhnlich nach oben gerichtet ist, aber beim Ablassen allmählig umgelegt wird, und es erlaubt, die klare Flüssigkeit von dem Schlamm abzuziehen. Ein großer Hahn *e* im Boden dient zum Abziehen des Schlammes. Statt des einfachen Umlegrohres *d*, welches aus gewöhnlichen Gasknierstücken z. zusammengefest ist, kann man auch haltbarere

Vorrichtungen anwenden, wie eine solche in Fig. 254 im Durchschnitt und in Fig. 255 von oben gesehen abgebildet ist, bestehend aus zwei Kniestücken *a* und *b* von Gußeisen, deren einander zugekehrte Ränder wie ein Ventilsitz und Ventil auf einander geschliffen sind; diese werden durch die Schraubenzwinge *c* zusammengehalten; das eine Knie mündet in ein kurzes Rohrstück *d*, welches in die Wand des Gefäßes eingefügt ist, das andere trägt ein längeres, aufrechtes Rohr *e*. Wo später solche Umlegrohre erwähnt werden, kann man auch stets die hier gezeichnete oder eine ähnliche Vorrichtung anwenden.

Man füllt den Kasten bis zur Höhe des Siebes mit Wasser (wenn man warmes Wasser dazu disponibel hat, ist es um so besser) und läßt Dampf einströmen, bis es kocht; dann bringt man die aufzulösende Soda allmählig auf das Sieb und überläßt sie der Auflösung. Das Kochen bewirkt zugleich ein gutes Umrühren der Flüssigkeit, was trotz des Einhängens des Siebes von oben doch immer nöthig ist, weil viel feines Pulver durch das Sieb auf den Boden fällt. In kochendem Wasser ist freilich nicht so viel Soda löslich als in weniger heißem; aber da man ohnehin wegen des Klärens die Lösung ziemlich abkühlen lassen muß, so ist dies

Fig. 254.

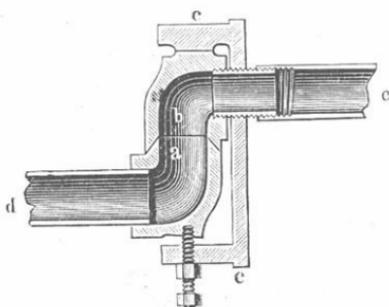
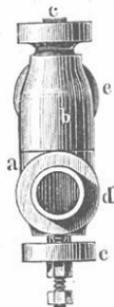
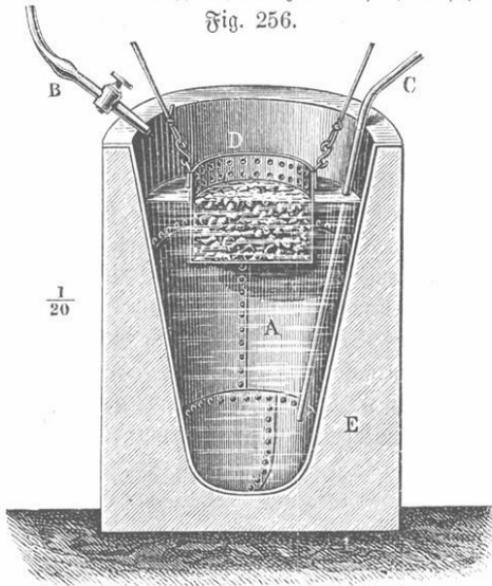


Fig. 255.



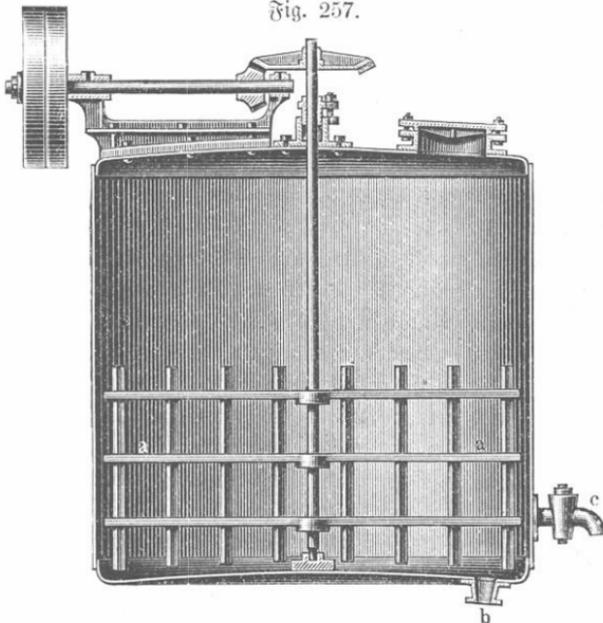
um so besser. Man geht gewöhnlich bis zu einem Volumgewicht der Lösung von 1,270 bis 1,280 = $30\frac{1}{2}$ bis $31\frac{1}{2}$ Baumé, heiß gemessen. Häufig setzt man während der Lösung ein wenig zu Brei aufgerührten Chlorkalk zu, etwa $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{4}$ Proc. vom Gewichte der Soda; dieser hat die doppelte Wirkung, etwa vorhandene Eisenoxydsulfate zu oxydiren, das Natriumsulfid oder Schwefelnatrium in Sulfat zu verwandeln, und die organischen, färbenden (humusartigen) Substanzen zu zerstören. Das Eisenoxyd wird sofort durch die Soda als Hydrat niedergeschlagen und trotz seiner sonst meist so unbequem gelatinösen Form ohne Schwierigkeit beseitigt, da der gleichfalls niederfallende kohlen saure Kalk es einhüllt und ein schnelles Absetzen bewirkt. Selbstverständlich geht eine dem Chlorkalk entsprechende Menge Soda in Chlornatrium über, so daß die Stärke der raffinierten Soda dann etwas geringer als die des ursprünglich angewendeten Sodasalzes ist, trotzdem die unlöslichen Substanzen aus ersterem entfernt worden sind. Es ist jedenfalls vorzuziehen, schon von vorn herein eine so gut calcinirte Soda anzuwenden, daß sie eine völlig farblose Lösung giebt (siehe S. 580); man braucht dann überhaupt keinen Chlorkalk anzuwenden.

In Frankreich wendet man in kleineren Fabriken zum Auflösen der Soda, um daraus Krystallsoda zu machen, tiefe, conische Kessel *A*, Fig. 256, an, welche zuweilen noch mit freiem Feuer, öfter aber durch eingeleiteten Dampf geheizt werden. *B* ist das Wasserrohr, *C* das Dampfrohr, *D* ein Kasten von gelochtem Eisenblech, welcher an zwei Ketten hängt und daher leichter auf und ab bewegt und dem Niveau der Flüssigkeit angepasst werden kann, als das (für größeren Betrieb bestimmte) Sieb in Fig. 253.



In größeren Fabriken wendet man zur Beschleunigung des Processes zum Auflösen der Soda meist stehende cylindrische Gefäße mit verticalem mechanischen Rührer an, in welche die Soda direct allmählig hineingeworfen wird, nachdem das darin enthaltene Wasser zum Kochen gebracht worden ist. Ein solches Gefäß von 2,5 m Durchmesser und 1,8 m Höhe vermag in 16 Stunden

Fig. 257.



40 Tonnen Soda aufzulösen. Man füllt am besten das Gefäß zur Hälfte mit heißem Wasser und setzt dann allmählig die Soda und mehr Wasser zu, unter

fortwährendem Umrühren durch das Rührwerk und Einströmen von Dampf, bis die obige Stärke erreicht ist.

Fig. 258.

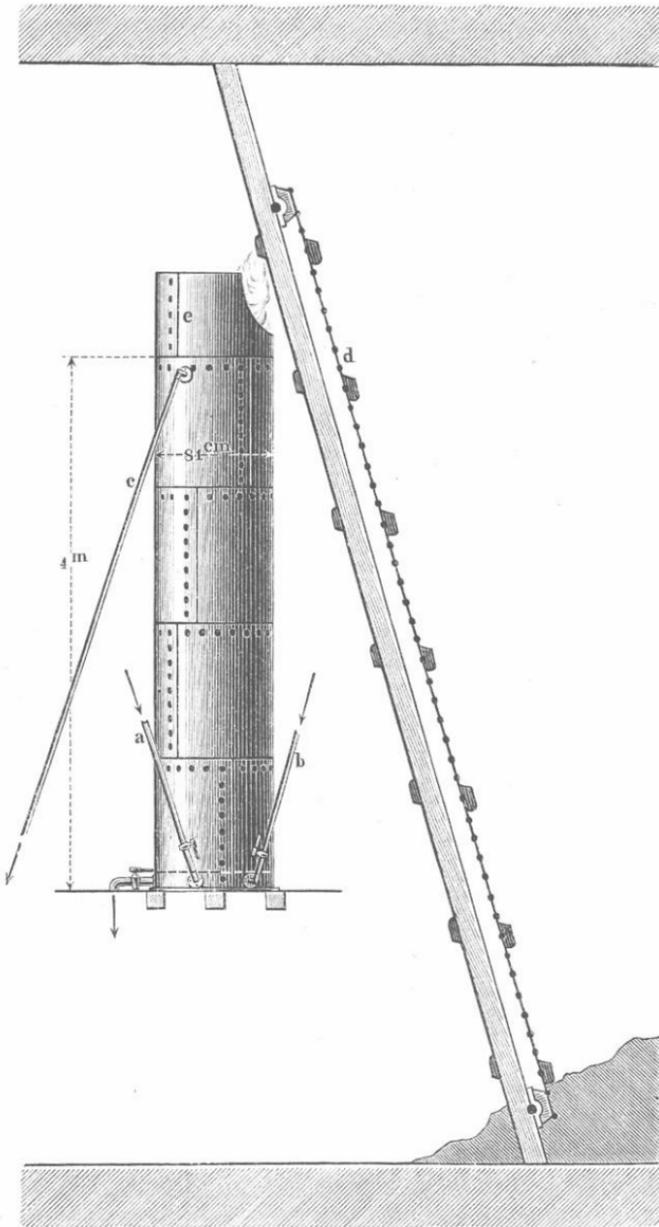
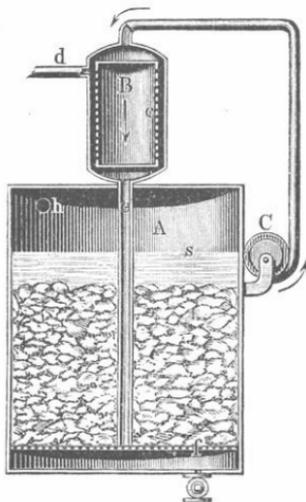


Fig. 257 zeigt die gewöhnliche Einrichtung eines solchen Rührwerkes. Das Gefäß kann aus Gußeisen oder (bequemer) aus Schmiedeeisen bestehen; der

Rührer ist mit den nöthigen Flügeln *aa* versehen. Am Boden ist ein Schlammventil *b*, an der Seite ein Auslaß für die (theilweise) klare Lauge *c*. Die Soda wird durch ein Mannloch *d* im Deckel eingeführt. Ein Wasserrohr und Dampfrohr treten ebenfalls durch den Deckel außerhalb der Rührflügel ein.

Ein von Hanjamann (Polyt. Journ. 213, 129) vorgeschlagener Apparat ist meines Wissens nicht im Großen angewendet worden; bei diesem soll der durch zwei gekreuzte Röhren nahe am Boden des Gefäßes einströmende Dampf das Dampfrohrkreuz nach Art eines Segner'schen Rades ohne mechanische Vorrichtung drehen, wobei natürlich der aufrechte Schenkel sich in dem äußeren Dampfrohre in einer Stopfbüchse drehen muß; unten an dem Rohrkreuz nachschleppende Ketten

Fig. 259.



(wie schon längst in Maischbottichen u. gebräuchlich) sollen den Bodenschlamm stets fortwährend aufgerührt erhalten.

An manchen Orten findet man halbcylindrische Auflösungskessel mit horizontaler Rührwelle; diese sollen sehr gut arbeiten.

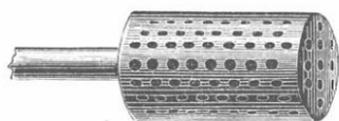
Ein sehr zweckmäßiger, continuirlich wirkender Auflösungsapparat, welcher in der Fabrik von Gebrüder Schnorf zu Uetikon am Zürichsee fungirt, ist in Fig. 258 (a. v. S.) abgebildet. Ein Cylinder von Eisenblech, 4 m hoch und 0,84 m weit, oben offen, unten geschlossen und mit einem falschen Siebboden ziemlich dicht über dem echten Boden versehen, ist mit der Soda ganz gefüllt. Unter dem Siebboden münden sowohl das Wasserrohr *a* (35 mm weit) als das Dampfrohr *b* (30 mm). Dadurch wird eine Lösung von Soda erzeugt, welche, sowie sie in dem Cylinder auf-

steigt, immer stärker wird, und bei *c* endlich durch ein 60 mm weites Rohr als gesättigte Lauge abfließt; zugleich filtrirt sie sich in dem Gefäße selbst zum guten Theil. Oben wird durch ein Paternosterwerk *d* stets neue calcinirte Soda aufgeschüttet, im Verhältniß, wie solche aufgelöst wird; der Aufsatz *e* dient dazu, um das Herausfallen des aufgeschütteten Sodasalzes zu verhüten. Der Abflaßhahn (60 mm weit) dient zum Entleeren des ganzen Apparates, wenn derselbe stillstehen oder gereinigt werden soll.

Ein dem obigen Principe sehr ähnlicher Auflösungsapparat ist derjenige von Küffel (Deutsch. Pat. Nr. 20734), bei dem Abgangsdampf in Verwendung gebracht wird, unter Benutzung der bekannten Erscheinung, daß Dampf von niedrigerer Temperatur als der Siedepunkt einer Flüssigkeit diese doch zum Kochen bringen kann. In das Gefäß *A* (Fig. 259) wird durch die Oeffnung *h* das Lösungsmittel bis zum Niveau *ss* eingeführt. Dann wird die Centrifugalpumpe *C* in Bewegung gesetzt und dadurch die Flüssigkeit von der Oberfläche weg in den Condensator *B* geführt, in den durch *d* Dampf eintritt, der durch die Siebe *cc* in innige Berührung mit der Flüssigkeit gebracht wird. Die heiße Flüssigkeit läuft fortwährend durch *e* unter den falschen Boden *f* und löst im Aufsteigen immer mehr Salz auf.

Wenn bei der gewöhnlichen Construction die nöthige Stärke der Flüssigkeit in dem Auflösungsgefäße erreicht ist, sperrt man den Dampf ab, stellt den Rührapparat, wenn ein solcher vorhanden ist, still, und läßt einige Stunden absetzen; dann zieht man die Lösung, am besten mittelst des unlegbaren Rohres *d* (Fig. 253), so gut wie möglich von dem Schlamm ab, zunächst in die Klärgefäße. Der Schlamm wird manchmal über mehrere Operationen in dem Auflösungsgefäße gelassen, je nach seiner Menge; schließlich muß er aber doch immer entfernt werden. Er besteht aus Calciumcarbonat, Thonerdesilicat, Eisenoxyd, Sand &c., enthält aber noch eine Menge von Soda aufgesaugt. Das einfachste Mittel, um letztere zu gewinnen, scheint auf den ersten Augenblick das, diesen Schlamm mit in die Auslaugeapparate für Rohsoda zu bringen; aber er verstopft diese sehr bald und verursacht unregelmäßige Function, er muß daher für sich ausgelaugt werden, was ja auch eine reinere Lauge ergibt. Man thut dies durch ein- oder zweimaliges Aufkochen mit Wasser, Absetzen und Decantiren; die erhaltenen Waschwässer werden beim Auflösen neuer Soda verwendet. Diese Operation ist eine ziemlich lästige; durch Anwendung entweder einer Filterpresse oder eines Filters aus porösen Steinen, Sand u. dgl. mit Herstellung eines Vacuum unter demselben (wie bei kautschuk Soda) kann sie bedeutend erleichtert werden. Bis-

Fig. 260.



weilen verwendet man ihn, indem man ihn beim Schmelzen der Rohsoda wieder mit zusetzt.

Die aus den Auflösungsgefäßen kommende Lösung muß zunächst völlig abgeklärt werden; denn von einer sorgfältigen Trennung des Löslichen von dem Unlöslichen hängt das

Gelingen der Operation wesentlich ab. Man erlangt dies durch 12- bis 24stündige Ruhe und sorgfältiges Abziehen von dem Niederschlag; der Sicherheit wegen kann man das innere Ende des Abzugsrohres in einer Art Siebtrommel, Fig. 260, enden lassen, welche mit einem doppelten Saß von dichtem Baumwollenzeug überzogen ist, durch den also die feinen noch suspendirten Theilchen filtrirt werden; da hier nicht der gesammte Niederschlag auf dem Filter ruht, so verstopft sich dieses nicht so leicht und fungirt viel besser, als ein gewöhnliches Filter. Letztere trifft man in irgend wie größeren Fabriken nie an, weil sie bei intensiver Arbeit fortwährend versagen.

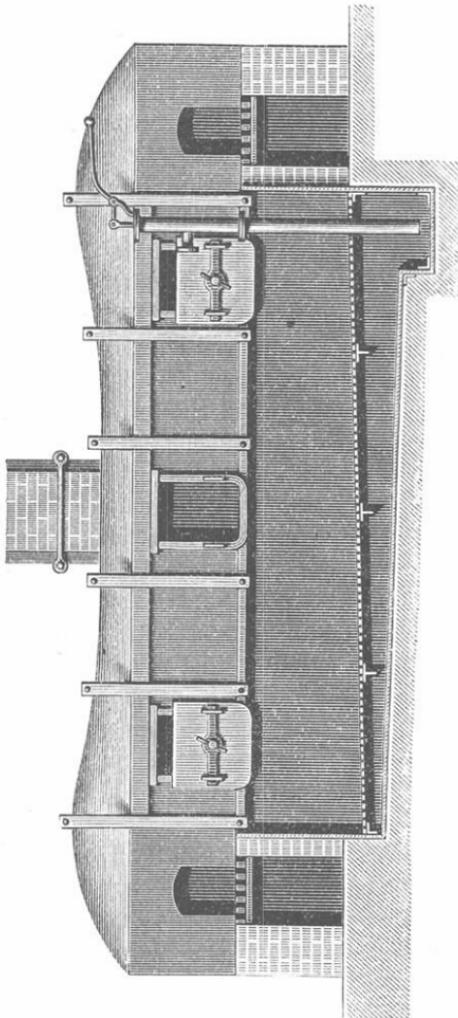
Ein recht gutes continuirlich wirkendes Klärungsmittel ist die langsame Passage durch lange Leitungen. Wenn man die Lauge an einem Ende eines langen und ziemlich geräumigen Behälters, z. B. eines der Länge nach halbdurchgeschnittenen Dampfessels einfließen läßt, so verlangsamt sich der Strom in demselben so sehr, daß beim Ausfließen aus dem anderen Ende schon fast alle suspendirten Theilchen abgesetzt sind (ähnlich wie bei Flüssen, welche durch einen Landsee fließen), und bei ein- bis zweimaliger Wiederholung dieses Processus in anderen langen Gefäßen kann man die Lauge ohne alles Filtriren continuirlich klar ablaufen lassen. Man vergleiche darüber S. 515 ff.

Selbstverständlich darf unter keinen Umständen das Klären so lange fortgesetzt werden, bis die Soda anfängt herauszukrySTALLISIREN. So leicht geschieht dies nicht, da das große Flüssigkeitsvolum sich lange warm hält. Jedenfalls ist es

aber anzurathen, die Klärgefäße mit schlechten Wärmeleitern (Holz, Stroh, Mauerwerk u. dgl.) zu umgeben. Da bekanntlich die Soda das Maximum ihrer Löslichkeit bei 38° hat, so kann über dieser Temperatur noch nichts auskristallisiren.

Die geklärte Lauge muß nun abgedampft werden. Man wendet dazu irgend eine der gewöhnlichen Pfannen an. Am Tyne, wo das meiste raffinirte

Fig. 261.



Sodasalz gemacht wird, verdampft man auch die Raffinirlauge mit Oberfeuer, aber stets in Pfannen, welche durch ein besonderes, und zwar mit Koks unterhaltenes Feuer geheizt werden, damit keine Flugasche in die Lauge kommen kann. Häufig trifft man lange Pfannen (z. B. 7,3 bis 8 m lang), welche durch je ein Koksfeuer an den beiden Schmalseiten geheizt werden; die beiden Flammen gehen über den Flüssigkeitsspiegel, treffen in der Mitte der Pfanne zusammen und werden hier durch einen gemeinsamen Canal abgeleitet. Die Erfahrung, hat gezeigt, daß bei dieser Construction der Pfannen eine Rußbildung viel besser vermieden wird, als wenn man das Feuer von einem Ende einer langen Pfanne über deren ganze Länge hin streichen läßt; freilich wird dabei die Hitze nicht sehr gut ausgenutzt. Eine solche Pfanne ist in Fig. 261 mit dem (durchschnittenen) Salzfilter gezeigt.

Die Flamme des Calcinirofen (oder „Carbonisir“-) Ofens kann man nicht gut für diese Pfannen benutzen, theils weil man dabei

eine Rußbildung nicht vermeiden kann, und theils weil man dann auch den Calcinirofen mit Koks heizen müßte. Das Abdampfen wird wieder bis zur dicken Breiconsistenz fortgesetzt, was 20 bis 24 Stunden dauert, und das Raffinirsalz in ein Salzfilter, wie in Fig. 183 zc. (auf S. 433) ausgezogen.

Da man es schwer vermeiden kann, daß bei dem Zumachen der Arbeitsthüren mit Kalk oder Thon etwas von diesem in das Salzfilter gelangt, so zieht

man hier häufig die Pfannen mit schief vorspringenden Hälsen zum Ausfoggen (Fig. 214 u. 215 a. S. 548) vor. Die Mutterlaugen werden übrigens stets in die Pfanne zurückgepumpt und mit dem nächsten Sud verarbeitet.

An anderen Orten wendet man Pfannen mit Unterfeuer von verschiedenen Constructionen an; es werden außer den gewöhnlichen Arten hierfür auch kreisrunde gußeiserne Pfannen von der Form eines Kugelsegmentes verwendet, bei welchen das Soggen sehr gut von statten geht; sie springen aber leicht.

Das ausgefoggte oder im Salzfilter abgetropfte Raffinirsalz braucht nur noch in einem Flammofen getrocknet und schließlich heftig geglüht zu werden, selbstverständlich ohne bis zum Schmelzen der Masse zu gehen; dann wird die Soda gemahlen und verpackt wie gewöhnlich. Die Arbeit hierbei ist sehr einfach, da ein Carbonisiren nicht mehr nöthig ist und das Schmelzen hier lange nicht so leicht wie bei Rohsalz eintritt. Dafür muß man sich hier um so größerer Reinlichkeit befleißigen, wie denn überhaupt die großen Fabriken zu diesem Behufe ein ganz anderes Local für die Fabrication der raffinirten Soda, eine besondere Mühle u. dgl. besitzen.

Man berechnet gewöhnlich den Abgang beim Raffiniren durch unlöslichen Rückstand, unvollständiges Auswaschen des Schlammes und mechanische Verluste aller Art auf 5 Proc. der aufgelösten Soda. Die Grädigkeit derselben wird beim Raffiniren trotz der Entfernung der unlöslichen Bestandtheile nie merklich erhöht; bei Anwendung von Chlorcalcium wird sie sogar, in Folge des Chlorcalciumgehaltes desselben, um $\frac{1}{2}$ bis 1° Na_2O erniedrigt, indem Chlornatrium für Natriumcarbonat eintritt. Die Kosten des Raffinirens kommen auf etwa 25 Mk. pro Tonne.

Von einer guten raffinirten oder Prima-Sorte verlangt man vollkommen weiße Farbe, ohne irgend welchen Stich ins Gelbe, und mit äußerst wenigen schwarzen Pünktchen (absolut frei von diesen sind nur wenige Sorten). Sie muß sich völlig klar in Wasser auflösen, ohne irgend welchen Rückstand zu lassen. Von Aegnatron soll sie ganz oder bis auf kleine Bruchtheile eines Procentes frei sein; Schwefelnatrium oder Natriumsulfid dürfen auch nicht einmal spurenmäßig zugegen sein; ebensowenig Eisen. Analysen s. oben S. 590 u. 591.

Die Fabrication der Krystalljoda.

Trotz der großen Wassermenge, welche man in der krystallisirten Soda verfrachten muß (100 Thle. Krystalljoda bestehen aus 37,08 Thln. Natriumcarbonat und 62,92 Thln. Wasser), und dem weiteren Nachtheile, daß dieses Product viel sperriger ist und für gleiches Gewicht viel mehr Fracht beansprucht, als calcinirte Soda, wird es doch in ganz enormem Maßstabe fabricirt, nicht allein in den Sodafabriken selbst, sondern auch in einer ganzen Anzahl von eigenen Fabriken, besonders in Nordfrankreich und Holland, welche calcinirte Soda ankaufen und in Krystalljoda verwandeln. Der Grund davon, daß dieses Product die erhöhten Fracht-, Fracht- und Fabricationskosten zu tragen vermag, ist theilweise der, daß es reiner als irgend welche andere im Großen käufliche Form des Natriumcarbonats ist, und diese Reinheit sich auch schon äußerlich in der Krystall-

form ausprägt; namentlich ist auch sein Freisein von Eisen und unlöslichen Substanzen eine große Annehmlichkeit. In manchen Gewerbszweigen wird deshalb eine große Menge von Krystallsoda verwendet, oft sogar da, wo man calcinirte Soda ebenso gut und viel billiger anwenden könnte. Aber der Hauptverbrauch von Krystallsoda erfolgt für häusliche Zwecke, zur Wäscherei. Hierbei ist von größter Wichtigkeit der Umstand, daß die Krystallsoda absolut frei von Natriatron und anderen ähnlich auf die Haut wirkenden Verbindungen (Natriumaluminat und Silicat) ist, wodurch die Hände der Wäscherinnen weniger angegriffen werden; sie läßt ferner sich viel leichter zertheilen und handhaben, als das pulverförmige, beim Liegen an der Luft (namentlich in der eines Waschauses) zu Kuchen zusammenbackende Sodasalz; und vor allem löst sie sich auch leicht im Wasser auf, während das Sodasalz in den Waschkübeln zum großen Theil als fester Klumpen am Boden bleiben würde und Körner davon sich unter die Wäsche mischen und sie leicht beschädigen würden. Beim Waschen wendet man daher nie Sodasalz, sondern stets Krystallsoda an, und dies erklärt leicht den enormen Maßstab, in welchem man letztere fabricirt. Sie wird häufig geradezu als „Waschkry stall“ verkauft.

Obwohl für die meisten Anwendungen der Krystallsoda eine schwach gelbliche von organischen Substanzen herrührende Farbe derselben nicht viel schaden würde, so verlangt man doch im Handel stets eine möglichst farblose Waare, und mit allem Recht, da nur dieses dem Consumenten eine Garantie für völliges Freisein von Sulfid, Eisen &c. giebt. Man war daher lange, trotz ungemein zahlreicher Bemühungen, nicht im Stande, käufliche Krystallsoda direct aus den Rohlaugen zu erzeugen, da es vor allem darauf ankommt, nur eine einzige Krystallisation vornehmen zu müssen. Einzelne Fabrikanten haben es indessen durchgeführt, aus vorzüglich gut carbonisirter, oxydirter und geklärter Lauge direct weiße Krystalle zu machen. Bei größerem Cyangehalte scheint dies allerdings nicht leicht anzugehen, aber die Verfahren von Péchiney oder von Deacon u. Comp. (S. 470 u. 535) genügen zur Beseitigung dieses Uebelstandes.

Man warf sonst der direct aus den Laugen erhaltenen Krystallsoda vor, daß sie zu weich und dadurch schwer verkäuflich sei. Vermuthlich rührt dies nur davon her, daß sie zu wenig Sulfat enthielt, von dem eine gewisse Beimengung zur Erzielung harter Krystalle allerdings unerläßlich scheint (s. u.); jedenfalls habe ich mich in großen französischen und anderen Fabriken überzeugt, daß man allerdings gute Krystallsoda direct aus den Laugen im großen Maßstabe macht. Dort wird z. B. die wie gewöhnlich aus der Rohsoda erhaltene Rohlauge zuerst in 5 m hohen Cylindern mit Kalkofen-Kohlensäure carbonisirt, dann mit Luft oxydirt (nicht nach Pauli's Verfahren, S. 531, wegen des dadurch in die Laugen kommenden Mangans) und dann direct zur Krystallisation abgelassen; die Mutterlaugen werden auf calcinirte Soda verarbeitet. Für die besten Sorten werden die Laugen auch noch mit Zinkoxyd gereinigt (S. 534). Chloralkali ist hier nicht erforderlich (s. u.); wohl aber wird schon beim Sodaschmelzen von einem gewissen Ueberschuß an Sulfat gesehen, was erstens die Bildung auf Cyanverbindungen sehr vermindert (S. 470) und zweitens festere Krystalle giebt.

Man fabricirt also Krystallsoda gewöhnlich aus schon früher calcinirter Soda (Secunda=Maare), indem man dieselbe in der Wärme auflöst und die Lösung in eisernen Gefäßen erkalten läßt. Man darf hierzu durchaus nicht, wie es oft angegeben wird, ein sehr unreines Sodasalz, das sonst nicht verkäuflich wäre, nehmen. Wenn dasselbe von sehr niedriger Grädigkeit ist, so wird man eben weit mehr Mutterlaugen bekommen. Eine von Eisenoxyd herrührende Färbung schadet nichts, da beim Auflösen das Eisenoxyd doch zurückbleibt; gelbes oder selbst röthliches Sodasalz giebt oft schönere Krystalle, als weißeres Sodasalz, bei dem die bessere Farbe manchmal von nicht vollständiger Oxydation des Eisens herrührt. Vor allem muß aber die Soda so frei wie möglich von Natrium und niederen Oxydationsstufen des Schwefels oder gar von Schwefelnatrium sein; diese sind nicht nur unkrystallisirbar und vermehren die Mutterlauge auf Kosten der Ausbeute von Krystallen, sondern sie verhindern auch das völlig klare Absetzen der Laugen und theilen selbst der filtrirten Lösung noch eine Färbung mit, welche sich in den Krystallen noch deutlicher wiederfindet, und welche jedenfalls meist von organischen, durch das Natrium und Schwefelnatrium aufgelösten Substanzen herrührt. Diesen letzteren Fehler kann man häufig, aber nicht immer, mit Chlorkalk corrigiren; dabei verliert man aber natürlich stets eine entsprechende Menge von Natriumcarbonat, und manchmal bleibt der Geruch des Chlorkalks hartnäckig an den Krystallen haften. In englischen Fabriken braucht man bei gut carbonisirter Soda etwa $\frac{1}{2}$ Proc. Chlorkalk vom Gewicht der Krystallsoda. In französischen Fabriken wendet man statt dessen manchmal Bleisulfat an, zuweilen neben Chlorkalk. Gut carbonisirte und oxydirte Soda braucht gar keinen Chlorkalk. Schlecht calcinirte, an organischen Substanzen reiche Soda, namentlich solche, welche mit Sägespänen carbonisirt wurde, klärt sich manchmal gar nicht beim Auflösen, wenigstens nicht, wenn man hinreichend concentrirte Lösungen machen will. Man muß also gerade für Krystallsoda sorgfältig auf die Qualität des Sodasalzes achten. Eine solche, welche beim Liegen an der Luft sich färbt, ist dazu nicht gut. Die französischen Krystallsodafabriken verlangen, daß die Soda höchstens 1 Proc. Natrium enthalte, wo sie dann auch hinreichend frei von Schwefelnatrium und organischer Substanz sein wird, da man nur durch ausgezeichnetes Calciniren auf jenen Punkt gelangen kann. Auch das zum Auflösen verwendete Wasser muß so frei als möglich von Eisen und erdigen Salzen sein.

Seitdem auch Ammoniaksoda in großen Mengen zur Fabrication von Krystallsoda verwendet wird, hat es sich herausgestellt, daß ein, bei Leblanc=Soda nie fehlender, wohl aber der Ammoniaksoda abgehender Gehalt an Natriumsulfat vorhanden sein muß, um gute Krystalle zu erzielen. Die fertige Krystallsoda soll etwa 1 Proc. Na_2SO_4 enthalten. Wenn man abwechselnd Leblanc= und Ammoniak=Soda verarbeitet, so kann man ganz ohne Entfernung von Mutterlaugen fortarbeiten. Man löst nämlich anfangs immer Leblanc=Soda in den Mutterlaugen früherer Operationen auf, bis sich in diesen zu viel Sulfat anhäuft, worauf man dann mit Ammoniak=Soda fortfährt, bis die Mutterlaugen wieder zu arm an Sulfat werden; die Krystalle fallen sonst zu weich aus.

In einem speciellen mir bekannten Beispiele wird, um genügend harte Kry-
stalle zu bekommen, dahin gearbeitet, daß die Kry stalle selbst 1,2 bis 1,5 Thle.,
die Mutterlauge 5 Thle. Na_2SO_4 auf 100 Thle. Na_2CO_3 enthalten.

Browne u. Guthrie (Engl. Pat. Nr. 8907, 1893) stellen Kry stalljoda
dar durch Vermischen von Natriatronlauge, wie sie bei der Elektrolyse von Koch-
salzlösung erhalten wird, in passenden Verhältnissen mit der Mischung von
Natriumcarbonat und Bicarbonat, wie sie bei der Ammoniakfodafabrikation durch
Erhitzen des Bicarbonats bis zur Austreibung allen Ammoniaks erhalten wird.
Sie setzen 2 Proc. Natriumsulfat und genügend Chlorcalc zur Entfärbung zu,
bringen die Lauge auf 26 Proc. Na_2CO_3 , lassen abkühlen und kry stallisiren.

Die Auflösung geschieht ganz genau in derselben Weise und bis zu der-
selben Stärke (30 bis $34^\circ\text{B.} = 26$ bis 31°D.), wie es bei der raffinierten Soda
beschrieben worden ist (S. 596 ff.). Nur ausnahmsweise findet man die Einrichtung,
daß die Auflösung mit Dampf nur bis zu einer Stärke von 1,225 Volumgewicht
 $= 26\frac{1}{2}^\circ\text{B.}$ getrieben wird, worauf das Klären und dann ein Verdampfen über
freiem Feuer bis zur Stärke von 1,290 $= 32^\circ\text{B.}$ und Ablassen in die Kry stall-
süßgefäße folgt. Dies geschah z. B. früher bei Tennants in Glasgow, ist aber
dort aufgegeben worden, weil es zu theuer war, wofür auch die schönere Farbe
nicht entschädigte. In einer der besten englischen Fabriken hält man die Lauge
so, daß sie, heiß aus den Auflösungsgefäßen abgelassen, 1,30 bis 1,305 ($= 34^\circ\text{B.}$)
zeigt; in den Klärbassins zeigt sie bei einer Temperatur von 35°C. auf 1,335
bis 1,345 ($= 36$ bis 37°B.). Man verwendet hier nicht ganz so viel Sorg-
falt auf das Klären der Lauge, als bei raffinirter Soda, da die suspendirten
Unreinigkeiten sich doch stets früher in den Kry stallisüßgefäßen absetzen, als die
Kry stallisation anfängt, und man sie daher nöthigenfalls mechanisch von den
Kry stallen trennen kann. In manchen Fällen begnügt man sich mit dem Absetzen
in dem Auflösungsgefäße; bei großer Arbeit, wo man die Gefäße mehr in continui-
licher Weise benutzen will, wendet man daneben mindestens zwei abwechselnd
functionirende Klärkästen an, in welchen die Sodälösung je 24 Stunden bleibt.
Die Klärkessel werden am besten mit schlechten Wärmeleitern umgeben, und sind
fogar manchmal mit einer kleinen Feuerung versehen, deren Flamme aber den
Kessel nicht von unten, sondern nur seitlich bespülen darf, um den Absatz nicht
anzurühren.

Aus diesen läßt man nun die ganz klare Lauge in die Kry stallisüßgefäße
laufen. Diese letzteren findet man von sehr verschiedener Art, nämlich entweder
sehr groß (allgemein in England), oder sehr klein (allgemein in Frankreich), oder
von mittlerer Größe (gewöhnlich in Deutschland). Die großen Kry stallisüßgefäße
(coolers, crystallizing cones) sind meist von Gußeisen, haben sehr häufig Scha-
lenform, etwa von 3 m Durchmesser und 0,6 m Tiefe, und 25 mm Metallstärke.
Jede solche Schale liefert 1000 bis 1250 kg Kry stalle. Es werden jedoch auch
andere gußeiserne Kessel und schmiedeeiserne Gefäße aller Formen und Größen
angewendet. Je flacher diese sind, bis zu einer gewissen Grenze, um so besser;
sehr gut bewährt haben sich z. B. schmiedeeiserne Gefäße von 6 m Länge, 2 m Breite
und 0,68 m Tiefe. Dagegen sind andere, in Lancashire gebräuchliche gußeiserne
Kessel von 1,8 m Durchmesser und 0,76 m Tiefe schon zu tief. Eine am Dyne

und in Glasgow in den größten Fabriken allgemeine Form ist die eines Oblonges mit abgerundeten Ecken, nach einer Seite schief abfallendem Boden und Abflußöffnung für die Mutterlauge in demselben, wie es die Fig. 262 und 263 zeigen. Der Boden ist so gestaltet, daß sämtliche Flüssigkeit ihren Weg in das Abzugsloch findet. Ein Gefäß von der gezeichneten Größe wiegt 2100 bis 2150 kg Eisengewicht und liefert ca. 1400 kg Krystalle bei siebentägigem Stehen.

Die Krystallirgefäße sind in Reihen in einem großen Locale aufgestellt, das man im Sommer durch Oeffnen von großen Salousien stets möglichst luftig halten kann, und zwar so, daß man die Salousien dem Winde nach stellen und damit bei heftigem Winde eine Beunruhigung der Flüssigkeit vermeiden kann; das Dach sollte Hereinfallen von Staub oder condensirtem Wasser nicht zulassen.

Fig. 262.

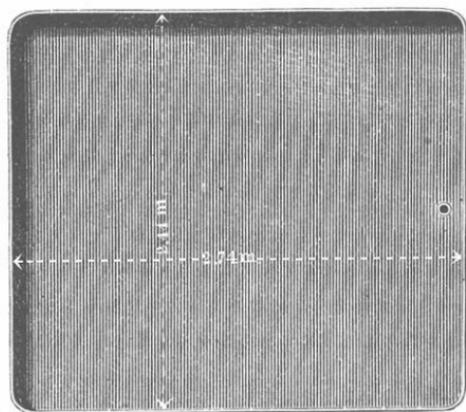
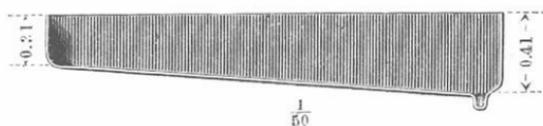


Fig. 263.



Das Krystallirhaus sollte keinesfalls in der Nähe von Defen stehen; noch darf durch hohe Gebäude dicht dabei der Zug behindert sein. Zwischen je zwei Reihen von Gefäßen läuft am Boden eine Rinne für die Mutterlauge, und über den Gefäßen eine Rinne, meist von dünnem Eisenguß, mit verschiedenen Auslauföffnungen im Boden. Diese Oeffnungen sind mit angegossenen kleinen Stutzen versehen und werden für gewöhnlich durch eingeschliffene Gußeisenstöpsel verschlossen; von jeder aus kann man durch lose angehängte Zweigrinnen mehrere Gefäße speisen. Sehr

gut ist es, wenn die ganze Sohle des Gebäudes mit Fliesen in Cementverband oder mit Asphalt belegt ist, in der Art, daß von beiden Seitenwänden Fall nach der Mitte stattfindet, wo sich dann alles Vergossene zc. in einem an der tiefsten Stelle angelegten Brunnen sammeln kann. Jedenfalls muß dafür gesorgt sein, daß bei etwaigem Lecken der Gefäße oder Rinnen nicht Lösung im Boden versinken kann, ohne daß es sofort bemerkt wird. Zuweilen findet man der Raumersparniß wegen zwei, selbst drei Stockwerke von Schalen unter einem Dache aufgestellt.

Die Gefäße werden bis beinahe an den Rand gefüllt, und in England mehrere Streifen Bandeisen in horizontaler Lage die Kreuz und Quer so darüber gelegt, daß sie die Oberfläche der Flüssigkeit berühren. An diesem eisernen Gerippe fängt die Krystallisation zuerst an, und durch sie unterstützt, bildet sich bald eine

völlige Kruste von Krystallen, welche nach unten in die Flüssigkeit hineinwachsen und oft über 30 cm lang werden; diese geben die schönste Waare. Weniger schön sind die Krystalle, welche sich an den Seitenwänden bilden, und welche man mit Meißeln loshauen muß; am wenigsten schön sind die am Boden gebildeten. Bei dem auf dem Continent üblichen Systeme, Eisenstreifen u. dergl. senkrecht in die Gefäße einhängen zu lassen, bilden sich nicht so große und schöne Krystalle aus, oder wenigstens nicht von der im englischen Handel gewünschten Form.

Die Krystallisation ist bei Gefäßen von einer Tonne Inhalt und darüber im Winter in sechs bis acht Tagen, im Sommer in 14 Tagen beendet; man erhält jedoch auch bei längerem Warten im Sommer natürlich immer erheblich weniger Ausbeute, indem mehr Soda in den Mutterlauge gelöst bleibt, und in wärmeren Gegenden, wie in Frankreich, muß man im Sommer diese Fabrikation ganz und gar einstellen. Nach Beendigung der Krystallisation zerbricht man die obere Kruste und zieht die Mutterlauge mit einem Heber ab; wenn die Gefäße aber mit einem Auslauf am Boden versehen sind, welcher inzwischen mit einem hölzernen, bis über die Oberfläche der Flüssigkeit reichenden Stöpel verschlossen war, so lockert man diesen durch Hammerschläge, zieht ihn aus, und läßt die Lauge vollständig auslaufen, was namentlich leicht bei der in Fig. 263 gezeichneten Construction geht. Man schlägt dann die Krystalle los, läßt sie in dem Krystallisirgefäß selbst ablaufen, und bringt sie auf eine hölzerne, etwas geneigte Bühne, um daselbst noch 24 Stunden an der Luft abzutrocknen, worauf man sie in die Fässer verpackt; öfters verpackt man sie auch frisch aus den Gefäßen, nach einigem Ablauen; doch fallen sie dann natürlich immer feucht aus, und man verliert die Gelegenheit, auf der Trockenbühne die schlechten Partien auszulesen und wegzuschaffen.

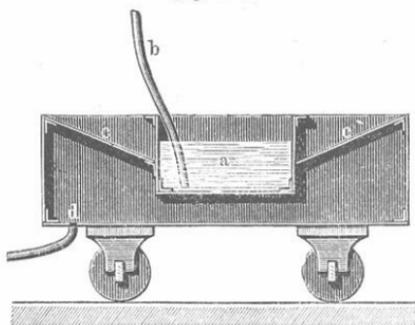
Wenn man die Lösung allzulange in den Krystallisirgefäßen stehen läßt, so überziehen sich die bis dahin vollkommen durchsichtigen und wasserklaren Krystalle mit unscheinbaren kleineren Krystallen und werden undurchsichtig. Sowie ein Gefäß entleert ist, sollte man es gleich wieder füllen, damit kein Rosten eintreten kann. Wenn sich doch, was bei längerem Leerstehen unvermeidlich ist, Rost zeigt, so muß dieser durch gründliches Abreiben mit einem Ziegelstein und gutes Auswaschen sorgfältig entfernt werden, ehe man die Gefäße von Neuem in Gebrauch nimmt; sonst werden die Krystalle massenhaft gelbe Farbe zeigen und viel Ausschuß entstehen. Wenn man gezwungen ist, die Gefäße längere Zeit leer zu lassen, so überzieht man sie am besten im Inneren mit einem ganz dünnen Fettanstrich, oder sogar mit Oelfarbe.

In Frankreich, auch zuweilen in Deutschland, wendet man viel kleinere Gefäße an, selbst in großen Fabriken, wo man Tausende derselben findet. Bei dem viel wärmeren Klima (im Sommer wird übrigens gar nicht gearbeitet) scheinen diese auch besser als die großen englischen Gefäße zu sein. Selbst der Arbeitslohn beträgt nicht mehr, nämlich z. B. in einer nordfranzösischen Fabrik 0,37 Fres. gegenüber 0,35 Fres. pro 100 kg bei Tennants, wobei freilich zu bedenken ist, daß in Glasgow die Arbeitslöhne im Allgemeinen viel höher als in Nordfrankreich sind. Man löst die Soda in beliebigen Apparaten auf, concentrirt die Lauge manchmal noch nachträglich durch directen Dampf, klärt sie mit Blei-

sulfat oder mit Chlorkalk und zieht sie mit einem Kautschukschlauch ab, welcher es ermöglicht, eine große Anzahl der Gefäße ungemein schnell zu füllen. Diese sind meist von Gußeisen, in Form sehr dünnwandiger Schalen von 40 bis 50 cm Durchmesser, und etwa 20 cm tief, Fig. 264. Sie stehen auf Gestellen in einer ganzen Anzahl von Reihen übereinander. Die Krystallisation dauert in diesen Schalen nur 48 bis 72 Stunden; man bricht dann ein Loch in die obere Kruste, läßt die Mutterlange ablaufen, indem man die Schalen auf die eine Seite hoch stellt, und an ein Stück Holz anlehnt, wozu besondere Tropfgerüste mit darunter hinlaufenden Rinnen vorhanden sind. Dann löst man die Krystallkuchen, welche den Wänden sehr fest anhängen, dadurch ab, daß man die Schalen einen Augenblick in einen heißen Wasserkessel taucht oder auch nur in den aufsteigenden Dampf hält; die den Wänden zunächst anhängende Krystallschicht schmilzt dann und man kann den Kuchen ausstürzen. Die einzelnen Kuchen werden noch einmal, auf der Kante stehend und in ganzen, aneinander gelehnten Reihen, 24 Stunden ablaufen gelassen und dann, nachdem die großen Stücke zerbrochen sind, in Trockenstuben auf Holzgerüsten bei einer Temperatur von wenig über 20° gelassen, bis sie ganz

Fig. 265.

Fig. 264.



trocken sind und eben anfangen an den Spitzen zu verwittern, was meist zwei Tage dauert. Dann werden sie sofort gut verpackt, um nicht noch mehr zu verwittern.

Sehr bequem ist dabei folgende Einrichtung (Fig. 265). Ein leichter Eisenblechwagen wird der Krystallisationsbatterie entlang gefahren. In der Mitte desselben befindet sich ein Wasserkasten *a*, der durch ein Kautschukrohr *b* mit Dampf erwärmt wird. Zu beiden Seiten desselben sind geneigte Eisenroste oder Siebe *cc* angebracht. Durch das Rohr *d* läuft die Mutterlange in eine der Batterie entlang angebrachte Rinne ab. Man stürzt die Krystallirschalen auf dem Rost *e* um, zerbricht die Krystalldecke, so daß die Mutterlange auslaufen kann, hält dann die Schale so lange in das Becken *a*, bis die äußerste Krystallschicht schmilzt, kehrt die Schale auf dem Roste um, so daß der Krystallkuchen herausfällt und läßt dann diesen auf einem Holzgerüst abtropfen. Dieses besteht aus Leisten von 6 bis 8 cm Dicke und ebenso weiten Zwischenräumen; darunter befindet sich eine mit Blei ausgekleidete, die ganze Breite des Abtropfgerüsts einnehmende Rinne, welche die Mutterlange nach dem dafür bestimmten Behälter führt. Wenn man nicht gleich verpacken kann, so schiebt man die Krystallkuchen in mit Holzwänden verkleideten Kammern auf, wo sie sich Monate lang halten.

Anderere Fabriken in Frankreich wenden Kästen aus sehr dünnem, biegsamem Eisenblech von 0,70 m Länge, 0,30 m Breite und 0,25 m Tiefe an, deren Ränder verstärkt und mit Henkeln versehen sind, so daß man sie leicht handhaben kann. Auch diese werden in mehreren Reihen über einander gesetzt, und sind in 24 bis 36 Stunden hinreichend krystallisiert. Aus ihnen kann man nach dem Abgießen der Mutterlauge die Krystallfuchen wegen der Elasticität der Wände und des Bodens sehr leicht ablösen. Die weitere Behandlung ist wie oben.

In Deutschland wendet man meist Gefäße von einer zwischen den englischen und französischen mitten inne stehenden Größe an.

Nach Brown war die Zusammensetzung von zwei Proben Krystallsoda:

Natriumcarbonat . . .	36,476	36,931
„ Sulfat . . .	0,943	0,542
„ Chlorid . . .	0,424	0,314
Wasser . . .	62,157	62,213
	<hr/>	<hr/>
	100,000	100,000

Diese Analysen von englischer Krystallsoda beziehen sich doch nur auf besonders gute Waare. Eine ordinäre Krystallsoda (Nr. 2) hat höchstens 33 Proc. Na_2CO_3 . Durch absichtliche Verfälschung, nämlich starken Zusatz von Sulfat, kommt man bisweilen auf 20 Proc. Na_2CO_3 herunter; doch kann ein Praktiker dies schon äußerlich an der größeren Härte, der kleineren Krystallisation und der Unregelmäßigkeit der Krystalle erkennen; die Nadeln des Glaubersalzes sind ganz deutlich zu unterscheiden. Das consumirende Publikum wird dies freilich nicht so leicht sehen.

Krystallsoda wird in der That oft geradezu durch Vermischen mit dem viel billigeren Glaubersalz verfälscht; und gerade die Consumenten, für welche das letztere absolut werthlos ist, die Hausfrauen und Wäscherinnen, sind gewöhnlich solchen Verfälschungen am meisten ausgesetzt. Nach Hager (Polyt. Journ. 196, 583) sei dieser Betrug im Detailhandel schon ganz Usus geworden, und soll der Nichtchemiker zur Erkennung der Verfälschung eine Sublimatlösung von 1 bis 2 Thln. in 100 Weingeist von 80 Proc. anwenden; wenn man die Krystalle auf einem Teller ausbreitet und mit der Lösung übergießt, so färben sich die Sodakrystalle rothbraun, während die Glaubersalzkryalle farblos bleiben. Aber wer wird die äußerst giftige Sublimatlösung in Haushaltungen einführen wollen? Selbst das von Hager vorgeschlagene „Parfümiren“ derselben mit einigen Tropfen Benzol und Terpentinöl dürfte nicht viel helfen; Essig wäre doch wahrlich in Haushaltungen besser am Platze als Reagens auf Soda, als Sublimatlösung, und eben so sicher.

Nach J. H. Swindells (Chem. News 16, 227) würde die Fabrication von falscher Krystallsoda (Mock Scotch Soda Crystals) ganz fabrikmäßig betrieben, und würde diese direct als „beste schottische Soda“ verkauft.

In Deutschland wurde 1886 von einer Leipziger Firma als „Doppelsoda, garantirt chlorfrei“, ein Product in den Handel gebracht, das das Doppelte oder Dreifache von gewöhnlicher Soda enthalten sollte, in Wirklichkeit aber aus 34 Proc.

Na_2CO_3 , 53 Proc. NaCl , 10 Proc. H_2O und 3 Proc. Verunreinigungen bestand, also ebenso viel nutzbares Natron wie gewöhnliche Kry stall soda enthielt.

Die Fässer für Kry stallen wechseln in der Größe von 50 bis 500 kg; wenn der Käufer kleine Fässer wünscht, so muß er dann mehr als den Marktpreis der Kry stall soda bezahlen (in England für 1 Ctr.-Fässer gewöhnlich 1 Pstr. pro Tonne). Die ganze Arbeit der Kry stallisation, ausgenommen Dampfkesselbetrieb, ist in England meist einem Meister für eine feste Summe, z. B. 2 sh. pro Tonne Kry stall soda, übertragen; er übernimmt dafür die Rohsoda und liefert die Kry stallen verpackt ab; die Mutterlauge geht ihn aber nichts an. Zu einer Production von 25 Tonnen pro Tag braucht man sechs Mann.

In Frankreich wird die Kry stall soda zwar auch zum Theil in Fässern, größtentheils aber in Säcken verpackt. Neuerdings ist diese viel billigere Verpackungsart auch in anderen Ländern eingeführt worden.

Kry stall soda in besonderen Formen oder mit geringerem Wasser gehalt.

Zur Herstellung von körnigen Salzen beschreibt Philippi (Deutsch. Pat. Nr. 20 983) eine um ihre Verticalachse drehbare Pfanne mit Doppelboden und Mantel, in der sich ein excentrisches Rührwerk befindet, das den Boden immer rein schabt. Die Pfanne läuft auf Walzen, die ihr eine beständig zitternde Bewegung geben. Der Mantel dient zur Einführung von Kühlwasser während der Operation.

Eine andere Construction zu demselben Zwecke beschreibt Mactear (Engl. Pat. Nr. 10 651, 1884), nämlich combinirte Kühlung und Bewegung in einem langen, flachen Troge mit Doppelboden für Wasserkühlung, in dem eine Anzahl von Kratern in einem Rahmen in Längsbewegung hin- und hergeführt werden.

Mactear (Engl. Pat. Nr. 1989, 1886) beschreibt auch einen Apparat zum Formen von Kry stall soda (mit 1 oder 10 Mol. Wasser) durch Pressen in rechteckige Blöcke, behufs besserer Verpackung und Vertheilung.

Ostermayer (Deutsch. Pat. Nr. 67 399) macht „luftbeständige Soda“ durch Vermischen von 45 Thln. feingemahlener 98proc. calcinirter Soda mit 55 Thln. Wasser und Gießen in Formen. Der Vortheil dabei soll der sein, daß dieses Präparat weder verwittert und zerfällt, wie es die Kry stall soda thut, noch auch in Klumpen zusammenbäckt, wie die calcinirte Soda, und sich also für den Kleinverkauf und Hausgebrauch sehr gut eignet.

Kind (Deutsch. Pat. Nr. 66 327) stellt Kry stall soda in kleinen Kry stallen dar, indem er zu 100 Thln. Ammoniak soda in Form eines lockeren Pulvers allmählig unter Umrühren 70 Thle. Wasser von 80 bis 90° zusetzt und die teigartige Masse so lange bearbeitet, bis alles Wasser gebunden ist. Die Masse schwillt hierbei zu einem Haufwerk von feinen Kry stallnadeln an, und ist nach der Abkühlung ohne Weiteres zur Verpackung fertig. — Ein schäumendes Waschpräparat erhält man, indem man in dem mit der Ammoniak soda zu mischenden Wasser zuvor eine beliebige Menge Seife löst.

Die Fabrik St. Gobain stellte einige Zeit lang durch absichtliche Störung der Krystallisation aus gut oxydirten Rohlaugen kleine Krystalle dar, die aber nicht gut verkäuflich waren, weil die Käufer sich nicht mit deren Aussehen befreunden konnten.

Schreib (Chem.-Ztg. 1891, S. 522) erwähnt, daß die Darstellung von Krystallsoda durch künstliche Abkühlung im feinkrystallinischen Zustande nach einem ihm unbekanntem Verfahren von einer Fabrik im Großen ausgeübt werde. Der Apparat wird bis zu einer Tagesleistung von zehn Tonnen gebaut, und die Krystallisation ist in vier bis fünf Stunden beendigt. Für eine Production von 20 Tonnen pro Tag braucht man nur 100 qm Bodenfläche, wenn die verschiedenen Gefäße übereinander stehen. Bei künstlicher Kühlung kann man auch in warmen Gegenden im Sommer arbeiten und braucht unter allen Umständen viel weniger Raum. Dem Verbraucher kann es gleich sein, ob die Krystalle groß oder klein sind; Garantie für die Reinheit geben auch die großen Krystalle nicht, und Verfälschungen sind ja äußerst leicht zu erkennen.

Unter dem Namen „Crystal Carbonate“ fabricirt die Fabrik Gaskell, Deacon u. Comp. eine Soda mit nur 1 Mol. Krystallwasser, also von der Formel $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$, wie es beim Eindampfen in der Hitze herauskrystallisirt. Dieses Salz ist ja der Hauptbestandtheil des bei der gewöhnlichen Verdampfung in den Pfannen gewonnenen Rohsalzes (S. 545, 560), das aber wegen seiner Unreinheit nie direct in den Handel kommt. Das erwähnte Product zeichnet sich durch vollständige Reinheit aus, die es dem Umstande verdankt, daß es aus den durch Behandlung mit Bauxit und Carbonisiren, und darauf folgende Ueberhitzung auf 180° von Nagnatron, Schwefelnatrium, Schwefeleisen, Ferrocyaniir, Kieselsäure und Thonerde befreiten Laugen (S. 526 u. 535) durch Eindampfen dargestellt ist. Nach der Analyse Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 524 enthält es 82,0 Proc. Na_2CO_3 und 17 Proc. H_2O , ist völlig frei von allen erwähnten Bestandtheilen und enthält nur eine „Spur“ Natriumsulfat und Chlornatrium. (Das Rhodannatrium, das bei dem Ueberhitzungsproceß, S. 535, gebildet wird, kann doch sicher nicht völlig entfernt werden, ebenso wenig das Natriumthiosulfat!) Es löst sich wegen seiner Porosität leichter in kaltem Wasser als gewöhnliche Krystallsoda, um so mehr, als bei seiner Lösung Wärme frei wird; für das gleiche Gewicht an wirklicher Soda nimmt es viel weniger Fracht und Raum in Anspruch, da 1000 kg davon ebenso viel Natriumcarbonat enthalten, wie 2400 kg gewöhnlicher Krystallsoda und die Volumina beider im Faß im Verhältniß von 65 : 150 Kubikfuß stehen.

Die Mutterlaugen von den Krystallen enthalten immer noch viel Natriumcarbonat, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur während des Krystallisirens gewesen war. Außerdem enthalten sie sämmtliches Nagnatron und den größten Theil des Chlornatriums und Sulfats, von dem nur ganz wenig (meist unter 1 Proc.) mit der Soda vorher schon auskrystallisirt ist. Eine solche Mutterlauge zeigte z. B. folgende Zusammensetzung:

Na_2CO_3	8,20
NaOH	4,30
NaCl	3,30
Na_2SO_4	3,08
Fe_2O_3 und Al_2O_3	0,23
Wasser	80,89
	100,00

Specif. Gew. 1,2131 = 25,5° B.

Diese Mutterlaugen werden in Pfannen zur Breiconsistenz verdampft (in einer Fabrik wendet man dazu die auf S. 564 beschriebene cylinderförmige Pfanne mit Seitentasche für das Salz an) und dann in Flammöfen calcinirt; sie geben ein meist sehr weißes, natürlich aber geringhaltiges Sodasalz, welches als Mutterlaugensoda (Mother Alkali) im Handel geht. Das im Winter gewonnene zeigt nur 30 Proc. Na_2O = 51 Na_2CO_3 ; das im Sommer gewonnene, je nach der Temperatur, 40 bis 45 Proc. Na_2O = 68 bis 77 Proc. Na_2CO_3 . In Nordfrankreich rechnet man es im Mittel = 55° Descroizilles. Es wird namentlich in der Glasfabrikation verwendet, wo man von dem in ihm enthaltenen Sulfat auch noch Vortheil zieht. Die für eine bestimmte Menge Krystallsoda entstehende Menge dieser Mutterlaugensoda wechselt nach der Jahreszeit.

Es kommt wohl vor, daß nicht ganz reine Krystallsoda noch einmal umkrystallisirt wird, indem man sie in einem mit freiem Feuer geheizten Kessel mit Zusatz von ein wenig Wasser umschmilzt, etwas Kalkmilch oder Chlorkalkbrei zusetzt und nach dem Absetzen wieder in die Krystallisirgefäße laufen läßt. Unter gewöhnlichen Umständen wird dieses zweite Umkrystallisiren viel zu theuer kommen.

Was das Ausbringen betrifft, so ergaben nach dem mir zur Einsicht gestatteten Geschäftsbuche einer großen Fabrik:

1700 Tonnen calcinirte Soda von 52° engl. = 89° deutsch:
3250 Tonnen Krystallsoda Nettogewicht =
3533 " " Bruttogewicht ¹⁾ ;

außerdem noch Mutterlaugen-Alkali von wechselnder Stärke, äquivalent 347 $\frac{1}{2}$ Tonnen von 48° Na_2O = 82 Proc. Na_2CO_3 .

Andere zuverlässige Angaben aus einer englischen Fabrik sind: Ausbeute an Krystallsoda aus 100 Thln. 52proc. Sodasalz, wobei aber das Mutterlaugensalz verrechnet und nicht bei den 100 Thln. angeschlagen ist: 233 bis 237 Thle. Die Menge des Mutterlaugensalzes für sich allein betrug in derselben Fabrik: auf 1000 Thle. Krystallsoda 109,8 Thle. von 36 $\frac{1}{2}$ ° engl. (Na_2O) = 80,6 Thln. von 48° engl. Häufig rechnet man, ohne das Mutterlaugensalz, auf 100 Thle. 52grad. Soda in der kälteren Jahreszeit 200 Thle., in der wärmeren 175 Thle.

¹⁾ Am Tyne herrscht der Handelsgebrauch, die Krystallsoda nach Bruttogewicht zu verkaufen, also die Fässer mit einzuwiegen, was einen Unterschied von 7 $\frac{1}{2}$ Proc. gegenüber dem Nettogewicht ausmacht. Dies geschieht, um das bei diesem billigen Artikel besonders mühsame Tariren der Fässer und Berechnungen auf den Facturen zu sparen.

Krystallsoda. In einer französischen Fabrik rechnet man auf 100 Krystallsoda 6 Thle. Mutter Salz von 55° Descr.

Vollkommen reine Soda soll nach Endemann und Prochazka durch Schütteln einer Sodalsöng mit der Millon'schen Basis, d. h. dem Producte der Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberchlorid, erhalten werden, wobei alles etwa vorhandene Chlor und Schwefelsäure vollständig abgeschieden werden. Um das Ammoniak zu binden, setzt man der Lösung Quecksilberoxyd zu (Chem. Znd. 1880, S. 273). — Wenn an diesem Verfahren überhaupt etwas ist, so kann es natürlich nur im kleinsten Maßstabe angewendet werden.

Das Natriumbicarbonat.

(Doppelt-kohlensaures Natron.)

Die Eigenschaften dieses Salzes und seiner Lösungen sind schon oben S. 47 ff. im Zusammenhang mit den übrigen Carbonaten des Natriums beschrieben worden. Seine technische Darstellung wird, soweit sie in der Ammoniak-soda-Fabrikation geschieht, bei dieser beschrieben werden. Hier befassen wir uns nur mit dem aus Producten der Leblanc-Soda-Fabrikation erhaltenen Bicarbonat, wovon das meiste durch Behandlung von Krystallsoda mit Kohlensäuregas dargestellt wird.

In kleinerem Maßstabe stellt man das Bicarbonat durch Einleiten von Kohlensäure in eine kalt gesättigte Sodalsöng dar, wobei es sich seiner geringeren Löslichkeit wegen krystallinisch ausscheidet. Im fabrikmäßigen Maßstabe jedoch läßt man die Kohlensäure stets auf feste Krystallsoda einwirken, wobei man gewöhnlich die geringeren, etwas gefärbten Stücke derselben nimmt, da das daraus gewonnene Bicarbonat doch vollkommen rein ausfällt.

Die Sodakrystalle werden gewöhnlich in großen Klumpen angewendet, so wie sie aus den Krystallisirgefäßen kommen. Stearns (Am. Pat. Nr. 224 240, 7. Oct. 1879) will sie in vielfach durchlöchernte Blöcke formen, um dem Gase besseren Durchgang zu verschaffen. Mc. Crodden (Am. Pat. Nr. 264 730) will die Blöcke oben und unten mit tiefen Furchen versehen, und zwischen die beiden Hälften der Form noch einen durchbrochenen Rahmen bringen. Diese Vorbereitungen sind für den Großbetrieb jedenfalls zu theuer.

Die Quellen der Kohlensäure sind verschieden. An manchen Orten benutzt man natürliche Ausströmungen von Kohlensäuregas, welche in einer Art Brunnen gefaßt, gewaschen und in die Absorptionsapparate eingeleitet wird. An anderen Orten benutzt man Gährungskohlensäure zu demselben Zwecke. Früher, als Bittersalz nicht so billig, wie jetzt aus Kieserit, dargestellt werden konnte, wurde wohl auch seine Fabrikation mit derjenigen des Bicarbonats verbunden, indem man die beim Auflösen von Magnesit in Schwefelsäure entweichende Kohlensäure in dieser Art benutzte.

Die beim Brennen des Kalks (s. oben S. 520 und beim Sodarückstand, Cap. 16), oder durch Verbrennung von Koks entstehende Kohlensäure wird auch gelegentlich zu diesem Zwecke verwendet, eignet sich aber wenig dazu, und giebt nie eine Prima-Waare, da sie ungemein verdünnt, heiß und mit Ruß und Flugasche beladen ist; jedenfalls muß sie also erst gekühlt und gewaschen werden, aber

den Uebelstand der Verdünnung mit Stickstoff zc. kann man nicht vermeiden, und daher kann man kein mit Kohlenäure gesättigtes Salz erzeugen. Auch die öfters vorgeschlagene Darstellung von Kohlenäure durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf Kalkstein ist wenigstens für diesen Zweck aufgegeben worden.

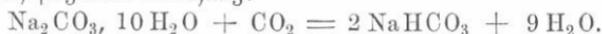
Wenn auch hier und dort etwas Bicarbonat nach anderen Methoden dargestellt wird, so kommt doch die Hauptmenge dieses Artikels (abgesehen von den Ammoniakfodafabriken) aus englischen Fabriken, welche die dazu erforderliche Kohlenäure aus Kalkstein und Salzsäure darstellen, was für diesen Zweck zuerst vor 1840 von Schöffner geschehen sein soll. Namentlich befassen sich mit diesem Artikel solche Fabriken, welche in Folge ihrer Ofeneinrichtungen größere Mengen von schwacher Salzsäure (1 bis 5° B.) erzeugen, für welche in der That bis jetzt noch keine erhebliche anderweitige Verwendung gefunden worden ist. Der Apparat zur Entwicklung der Kohlenäure ist ein großer, dicht bedeckter Trog aus Steinplatten, ähnlich wie Chlorentwickler oder in etwas einfacherer Weise gebaut, häufig in den Boden versenkt und mit festgestampftem Lehm Schlag umgeben. Dieser Behälter wird mit Kalkstein oder Kreide gefüllt und die Salzsäure durch ein beinahe bis auf den Boden reichendes Rohr zugeleitet, während die Kohlenäure durch ein Rohr im Deckel entweicht. Etwas unter dem Deckel ist ein Ueberlaufrohr, durch welches die gebildete Chlorcalciumlösung abläuft, wenn die Flüssigkeit so hoch hinauf gestiegen ist, und von diesem Zeitpunkte an geht die Arbeit ganz continuirlich vorwärts, indem das Einsfließen der Salzsäure am Boden so regulirt wird, daß sie sich so gut wie ganz mit Kalk sättigt, ehe sie oben an die Ueberlauföhre gelangt; man braucht also nur von Zeit zu Zeit Kalkstein nachzufüllen und in längeren Zeitintervallen den Behälter von dem angesammelten Schlamm zu reinigen.

Die Krystallfoda wird der Einwirkung der Kohlenäure in Apparaten von allen möglichen Formen und aus sehr verschiedenen Materialien ausgesetzt. Man hat dafür Kammern aus Holz (selten) oder Mauerwerk oder am besten aus Eisenblech; jedenfalls müssen sie luftdicht verschließbar sein. Bei Mauerwerk eignet sich dazu am besten ein Tonnengewölbe mit einem Boden von Steinplatten, welcher nach der Mitte zu geneigt ist, zum Abfluß der Mutterlauge. Die Kammern aus Eisenblech sind häufig ausrangirte alte „Kofferkessel“ oder andere große Behälter; sie werden häufig von bedeutenden Dimensionen angelegt, jedenfalls so, daß man darin herumgehen kann; im Uebrigen kommt es gar nicht auf ihre Form an. Sie fassen bis 60 Tonnen Krystallfoda und geben dann 30 Tonnen Bicarbonat. Sie werden meist in der Art mit einander verbunden, daß das Gas aus einer Kammer in die andere übertreten kann, um systematisch ausgenutzt zu werden; das frische Gas geht immer in die älteste Kammer und erst dann in die zuletzt beschickte Kammer. Die Eingangsthüren müssen dicht verschließbar sein und werden eventuell noch mit Thon verstrichen. Da bei der Absorption der Kohlenäure trotz der Verflüssigung des Krystallwassers viel Wärme frei wird, welche dem Proceß schädlich werden kann, so sind eiserne Kammern, welche die Wärme schneller ableiten, den gemauerten vorzuziehen.

Im Innern findet man hin und wieder Einsätze über einander zur Aufnahme der Soda angebracht. In den großen englischen Fabriken fehlen diese jedoch

und die Kammern werden daselbst gänzlich mit großen Stücken der Krystallsoda in regelmäßigen Lagen angefüllt, wie man diese als Krusten von 10 bis 15 cm Dicke in den großen Krystallirgefäßen bekommt. Allenfalls spart man durch einfache Einrichtungen (Holzbänke, Latten u. dergl.) einen Raum von 30 cm Höhe unter der ganzen Lage aus, in welchen die Kohlensäure eintritt und sich gleichmäßig verbreiten und in dem sich zugleich die Lauge ansammeln kann; der Abzug für das Gas ist immer an der Decke.

Während des Einleitens der Kohlensäure wird viel Wasser aus der Krystallsoda frei, nach folgender Gleichung:



Dieses Wasser bleibt natürlich mit Salzen gesättigt und löst namentlich auch die geringen Mengen von Chlornatrium und Sulfat, welche die Krystallsoda begleiten, fast vollständig auf, ebenso wie die etwa vorhandenen färbenden Substanzen. Die Lösung fließt meist continuirlich durch ein Rohr im Boden der Kammer ab, welches S-förmig gebogen ist, um den Austritt des Gases zu hindern. Das Aufhören dieses Abfließens ist ein Zeichen, daß die Absorption ihrem Ende nahe ist, was gewöhnlich bei den großen Kammern sechs bis neun Tage dauert. Sicherere Anzeichen dafür sind diese: Man stößt mit einer starken Eisenstange durch ein dazu vorhandenes, sonst verstopftes Loch in der Kammerwand in das Innere hinein; erst wenn die Stange bis zur Mitte der Kammer gelangen kann, ohne auf harte Krusten von Krystallsoda zu treffen, ist das Bicarbonat fertig. Eine sicherere Probe ist es, wenn ein Muster aus dem Inneren nach dem Auflösen in Wasser mit Quecksilberchlorid keinen gelben Niederschlag, sondern nur eine weiße Trübung giebt.

Wenn die Absorption beendet ist, unterbricht man den Kohlensäurestrom, öffnet die Arbeitsthür und räumt nach einiger Lüftung die Kammer aus. Man findet in derselben die Krystallsoda ohne Veränderung ihrer Form, also als Pseudomorphosen, in Bicarbonat verwandelt, welches aber noch sehr feucht ist und getrocknet werden muß. Dies geschieht in Trockenstuben, welche damit ganz oder auf mehrfach über einander angebrachten Gestellen gefüllt und durch heiße Luft oder Dampfrohren bis auf 40° oder höchstens 45° erwärmt sind. Noch besser wäre ein Kohlensäurestrom von gleicher Temperatur, welcher aber zu theuer kommt. Man hat auch versucht, Feuergase durch einen Ventilator oder Kamin abzusaugen, auf obige Temperatur abzukühlen und durch feine Drahtsiebe von Ruß und Flugstaub zu befreien, fand aber, daß man dabei doch die gewünschte schneeweiße Farbe des Bicarbonats nicht erzielen konnte. Das Trocknen dauert oft acht bis zehn Tage. Man erhält etwa 50 Proc. Bicarbonat von dem angewendeten Gewichte Sodakrystalle; wenn letztere verwittert waren, natürlich mehr. In letzterem Falle geht übrigens die Verwandlung in Bicarbonat leichter und schneller von statten.

Das getrocknete Bicarbonat wird schließlich in horizontalen Mühlen von derselben Construction wie gewöhnliche Getreidemühlen äußerst fein gemahlen und durch ein Cylindersieb von Messingdraht oder Seidengaze von etwa 60 Oeffnungen auf den Quadratcentimeter gesiebt. Man muß beim Mahlen mit Sorgfalt darauf achten, daß die Mühle nicht heiß werde; das Bicarbonat verschlechtert

sich sonst in seiner Qualität durch Verlust von Kohlensäure. Schon bei längerer Aufbewahrung im Magazin, namentlich aber an freier Luft, geht etwas Kohlensäure fort. Das Bicarbonat wird meist in Originalsäpfchen von genau einem englischen Centner (50,75 kg) verpackt.

Aus der abfließenden Mutterlauge wird durch Eintrocknen und Calciniren eine raffinierte Soda von 36 Proc. Na_2O gewonnen; ihres Bicarbonatgehaltes wegen eignet sich diese Lauge aber vorzüglich dazu, um schwefelnatriumhaltige Nohsodalauge zu entschwefeln (S. 520), wobei der alkalimetrische Gehalt der letzteren freilich ein wenig erniedrigt wird, in Folge des mit eingeführten Chlorides und Sulfates.

Die von Mohr vor vielen Jahren vorgeschlagene Methode, bei welcher die Bildung einer Lauge dadurch ganz vermieden wurde, daß man 1 Thl. gepulverte Sodakryalle mit 3 Thln. calcinirter Soda mischte und der Einwirkung der Kohlensäure aussetzte, hat sich gar nicht bewährt, einmal, weil dabei zu viel Wärme frei wird und bei größeren Massen das gebildete Bicarbonat sich wieder zersetzen kann, zweitens, weil die calcinirte Soda noch viel unreiner als die Krystalle ist und die Reinigung durch Abfließen der Lauge fortfällt. Daß aber das Princip von Mohr sich in verbesserter Form durchführen läßt, zeigt das gleich zu beschreibende Verfahren von Carey, Gaskell und Hurter. Uebrigens ist die Mohr'sche Vorschrift den Herren Lewis und Menzies trotz der Voruntersuchung in Amerika im Jahre 1878 patentirt worden (Nr. 202 356)!

Babbitt (Am. Pat. Nr. 265 367 und 265 368) will die Behandlung der Soda mit Kohlensäure in einer starken eisernen Kammer unter Druck vornehmen, um die Absorption zu begünstigen. Ein Theil des Gases wird durch ein Rohr abgeführt und dient als Injectionsstrahl, mittelst dessen Soda gegen eine Scheidewand in einer anderen Kammer in Form eines feinen Pulvers angeschleudert wird, um in diesem Zustande die Kohlensäure besser zu absorbiren.

Eine sehr wichtige Verbesserung in der Darstellung des Bicarbonats stellt die Erfindung von Carey, Gaskell und Hurter dar (Engl. Pat. Nr. 2876, 1882; Deutsch. Pat. Nr. 21 954 und 24 490). Statt der gewöhnlichen Krystallsoda, von deren Wasser nur ein Zehntel bei der Umwandlung zu Bicarbonat in Reaction tritt, während die übrigen neun Zehntel zur Bildung einer, eine Menge von Salz mit sich wegführenden Mutterlauge dienen, verwenden sie das (aus nach ihrem Verfahren gereinigten Laugen) in der Hitze ausgeschiedene reine Monohydrat, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (crystal carbonate S. 612), oder an Stelle dessen auch wasserfreies Salz unter Zuführung des zur Reaction erforderlichen Wassers in Dampfform, unter mechanischer Bewegung. Um aber die bei der Reaction auftretende Wärme, die das gebildete Bicarbonat wieder größtentheils zersetzen würde, abzuleiten, mußte eine besondere Einrichtung erfunden werden, wie sich im Folgenden zeigen wird.

Der zu diesem Verfahren dienende Apparat ist in Fig. 266 u. 267 (a. f. S.) gezeigt. Er besteht aus einem drehbaren Cylinder *A*, der bei einer Länge von 2,43 m und einem Durchmesser von 1,67 m etwa 1500 kg Füllung aufnimmt und daraus 2000 kg Bicarbonat liefert. Er ist mit Hohlzapfen *a* versehen, durch welche die Rohre *b* in den Cylinder eintreten und dort aufwärts gebogen sind, um sich nicht

zu verstopfen; sie können von den Oeffnungen *e* aus gereinigt werden. Das Abzugsrohr *c* ist in die Höhe geführt und durch *g*, *h*, *i* wieder mit dem Cylinder *A* verbunden. Wenn das Rohr *c* bis *g* eine Höhe von etwa 9 m erhält, so soll der durch die Abkühlung hervorgerufene Unterschied im specifischen Gewicht der Gase in den auf- und abwärts führenden Röhren einen Kreislauf hervorrufen, wodurch die im Laufe des Processes aus der Masse entweichende Feuchtigkeit aus dem Cylinder in die Röhren geführt und dort condensirt wird; sie sammelt sich unten und wird durch den Heber *x* entfernt, während das davon befreite Kohlen Säuregas durch *h* wieder nach *A* gelangt. Um diesen Kreislauf in Gang zu setzen, braucht man nur den oberhalb *x* im Rohre *h* angebrachten Hahn einige Augenblicke zu öffnen; er wird dann von selbst unaufhörlich fortgehen. (Die Erfahrung hat gezeigt, daß man denn doch diesen Kreislauf durch eine in die Rohre eingeschaltete Pumpe befördern muß.)

Wenn der Cylinder mit etwa 1500 kg Monohydrat oder 1300 kg wasserfreier Soda gefüllt und verschlossen ist, wird er mittelst Nienzscheibe in langsame Umdrehung (zwei bis sechs Mal pro Minute) versetzt und nun durch *y* Kohlen-

Fig. 266.

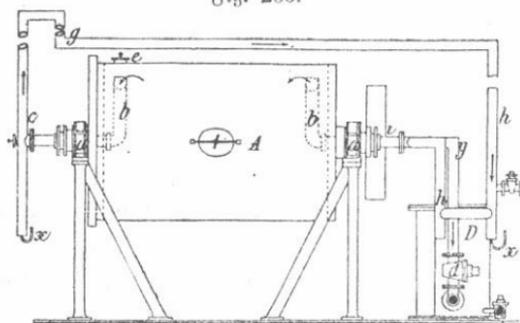
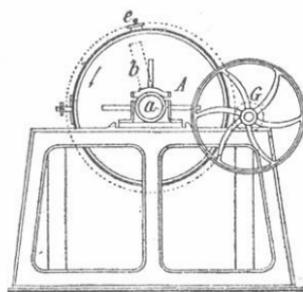


Fig. 267.



säure, bei wasserfreiem Salze zugleich auch Wasserdampf, eingeführt. Die Kohlen säure wird unter starker Erwärmung absorbiert, und zwar so regelmäßig daß man den Proceß nach einiger Uebung ganz nach der Temperatur und der Zeit leiten kann. Mit fortschreitender Absorption fällt auch die Temperatur und nach fünf bis sechs Stunden, bei Kohlen säure allein, ist der Proceß beendigt; bei Anwendung von trockenem Salze dauert er zehn bis zwölf Stunden. Im letzteren Falle wird zwei bis drei Stunden vor Ende der Operation der Wasserdampf abgestellt und nur trockene Kohlen säure eingeleitet. Am besten wird der Wasserdampf der Kohlen säure schon vorher in einem kleinen Kofsthorne von 1,2 m Höhe und 1,5 m Durchmesser beigemischt, und zwar in der Art, daß das Gasgemenge mit einer Temperatur von 82° austritt, wo es dann mit Wasserdampf gesättigtes Kohlen säuregas enthält, d. h. etwa gleiche Volumina von beiden, wie es zur Bildung des Bicarbonats gerade nöthig ist. Dadurch daß in den letzten Stunden nur trockene Kohlen säure durch den Apparat geht, und die überschüssige Feuchtigkeit, wie oben, immer wieder ausgetrieben und in den äußeren Röhren condensirt wird, erhält man zuletzt ein völlig trockenes Bicarbonat, das nach dem Erkalten sofort gemahlen und verpackt werden kann.

Will man unreine Kohlenfäure (aus Koks- oder Kalköfen) verwenden, so wendet man zwei oder mehr Cylinder an, bei denen die Gase aus dem einen in den anderen und schließlich ins Freie treten. Zwischen je zwei Cylindern ist ein Gastrocken- und Anfeuchtungsapparat angeordnet, so daß man die Gase nach Bedarf entweder trocken oder feucht in den nächsten Cylinder übertreten lassen kann. Im Patente ist diese Einrichtung durch Zeichnungen und genaue Beschreibung näher verdeutlicht; sie mag hier fortbleiben, da es augenscheinlich viel schwieriger ist, ein hochgrädiges Product mit solcher unreinen Kohlenfäure als mit reiner, wie oben beschrieben, zu erhalten, und der Proceß factisch nur mit letzterer betrieben zu werden scheint. Man kommt mit reiner Kohlenfäure auf ein Bicarbonat von 97 Proc. NaHCO_3 , während man nach dem alten Verfahren kaum auf 90 Proc. kommt. Dies, sowie die größere Billigkeit des Betriebes, hatte dem eben beschriebenen Verfahren gegenüber dem alten das Uebergewicht gegeben, bis es selbst durch das noch billigere Bicarbonat von der Ammoniakfodafabrikation in den Hintergrund gedrängt wurde.

Die Analyse eines nach dem obigen Verfahren fabricirten, in Manchester 1887 ausgestellten Bicarbonats (Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 697) zeigte: NaHCO_3 99,48 Proc., Na_2CO_3 0,33 Proc., NaCl 0,05 Proc., Na_2SO_4 0 Proc., MgCl_2 0 Proc., H_2O 0,10 Proc., Unlösliches 0 Proc., insgesammt 99,96 Proc. Man hat es hier natürlich nur mit einem „Ausstellungsproduct“ und einer Ausstellungsanalyse zu thun. In der Wirklichkeit besaß das nach diesem Verfahren dargestellte Product einerseits keinen so hohen Gehalt an wirklichem Bicarbonat und zeigte andererseits meist einen, wenn auch geringen Gehalt an Thiosulfat, wie er eben aus den Sodalaugen stammte. Dies schadete, nachdem es bekannt geworden war (vgl. S. 99), seiner Verwendung sehr, die durch das äußerst billige Ammoniak-Soda-Bicarbonat noch mehr eingeschränkt worden ist.

Bicarbonat neben Ammoniumnitrat. Gerlach zeigte 1877 (Polyt. Journ. 223, 83), daß man Natriumnitrat nach der Reaction des Ammoniakfodaverfahrens durch Behandlung mit Ammoniak und Kohlenfäure in Natriumbicarbonat umsetzen könne, wobei Ammoniumnitrat in der Mutterlauge bleibt; doch ist die Zerlegung stets sehr unvollständig. Chance (Engl. Pat. Nr. 5919, 1885) will die obige Reaction unter Druck vornehmen, wobei die Darstellung von Ammoniumnitrat das Hauptziel zu sein scheint.

Die Fabrication von käuslichem Bicarbonat bei der Ammoniakfodafabrikation durch Reinigung des bei dieser ja stets als Zwischenproduct auftretenden Natriumbicarbonats von Ammoniak ist in neuerer Zeit zu so großer Bedeutung gelangt, daß die Bedürfnisse des Handels meist aus dieser Quelle versorgt werden; da jedoch diese Industrie unzertrennlich mit derjenigen der Ammoniakfoda verknüpft ist, so müssen wir ihre Beschreibung auf den dritten Band aufschieben; ebenso diejenige des „Sesquicarbonats“ von Watts u. Richard's, das in Wirklichkeit Urao , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $2\text{H}_2\text{O}$ ist (vgl. S. 47).

Prüfung des Bicarbonats. Da dieser Artikel zum größten Theile zu medicinischen oder Nahrungszwecken bestimmt ist, so verlangt man mit Recht von ihm einen größeren Grad der Reinheit als von anderen nur zu technischen

Zwecken bestimmten Chemikalien. Das Bicarbonat kommt theilweise in sehr weißen, luftbeständigen, geruchlosen, dichten, krystallinischen Krusten von mild salzigem und ganz wenig alkalischem Geschmack in den Handel, das englische als schneeweißes, äußerst fein gemahlenes Pulver. Das letztere verliert schon bei längerem Liegen an der Luft einen Theil seiner Kohlenensäure, während die Krusten beständiger sind. Es muß sich völlig klar im Wasser lösen und nach dem Ansäuern mit Chlorbarium und mit Silbernitrat nur ganz geringe Fällungen von Sulfat oder Chlorid geben. Von metallischen, durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nachweisbaren Verunreinigungen muß es absolut frei sein. Alle diese Bedingungen sind sehr leicht zu erfüllen, schwerer dagegen diejenige, daß dem Bicarbonat kein Monocarbonat oder Urao beigemengt sei. Dies kann durch die im zweiten Capitel, S. 99, angeführten qualitativen Prüfungsmethoden, mit Sicherheit aber nur durch quantitative Analyse ermittelt werden (S. 101). Das den strengsten Anforderungen entsprechende Bicarbonat, wie dasjenige von Howard in London, das den vielfachen Preis des gewöhnlichen erzielt, wird wohl auf nassem Wege hergestellt. Das nach den S. 615 u. 618 beschriebenen Verfahren dargestellte Bicarbonat entspricht selten allen Anforderungen der Pharmakopöen.

Anwendung des Bicarbonats. Bei weitem die größte Menge alles fabricirten Bicarbonats wird in Amerika, weniger in Europa, als „Backpulver“ bei der Brotbereitung verwendet; nur hierauf ist die großartige Production dieses Artikels (siehe dessen Statistik zusammen mit derjenigen der Soda) in England gegründet. Das Salz genießt aber auch eine sehr ausgedehnte Anwendung als Arzneimittel gegen Säurebildung im Magen und gegen Blasenstein; das sogenannte Bullrich'sche Salz und das Tomlinson'sche Milchpulver sind gewöhnliches Bicarbonat; die Brausepulver, Seidlitzpulver u. dgl. enthalten es als nothwendigen Bestandtheil; die Emser, Vichy- oder Sodapastillen bestehen wesentlich aus diesem Salze, vermischt mit Zucker und in Pastillenform gepreßt; auch wird es zur Bereitung von moussirenden Getränken im kleinen Maßstabe angewendet. In der Haushaltung dient es als Backpulver, zum Abstumpfen der Säure in der Milch und in manchen Speisen, zum Weichmachen des Wassers für Bereitung von Thee und Hülsenfrüchten &c.

Im Laboratorium benutzt man das Natriumbicarbonat als bequemes und billiges Mittel zur Darstellung von reiner Soda. Eigentlich technische Anwendungen hat es wenig; u. A. zu Vergoldungs- und Verplatinirungsflüssigkeiten, zuweilen zum Waschen der Wolle und Entschälen der Seide und zur Fällung der Extracteure. Die Vorschläge zur Verwendung dieses Salzes zur Sodafabrikation mit Schwefelnatrium &c. werden anderweitig besprochen.

Von neuen Vorschriften für Backpulver sei nur hingewiesen auf diejenigen von Horsford u. Catlin (Am. Pat. Nr. 270688: Befeuuchtung des Bicarbonats mit einer Bittersalzlösung, um durch das entstehende Magnesiumcarbonat die Wirkung des beigemengten sauren Salzes auch beim Feuchtwerden zu hindern) und dasjenige von Mc. Donald (Engl. Pat. Nr. 306, 1884: Reismehl 1 bis 2 Thle., Bicarbonat 1 Thl., Kalium- oder Natriumsulfat 1 bis 1½ Thle.). Papier (Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 545) verwirft Weinsäure, Citronen-

säure und Weinstein als Zuzusammittel wegen ihres häufigen Bleigehalts, Bisulfate wegen ihrer purgirenden Eigenschaft und weist als besser auf die sauren Phosphate von Ammoniak, Kali und Kalk hin, die schon längst dafür verwendet worden sind.

Die Darstellung von gefälltem schwefelsaurem Kalk (Perlweiß, Pearl hardening).

Im englischen Handel geht unter dem Namen „Pearl hardening“ ein Artikel, welcher in bedeutender Menge von Papierfabrikanten als Zusatz zu Ganzzeug gebraucht wird. Auch in Deutschland ist ein ähnlicher Artikel als „Perlweiß“ verbreitet; der hohe Preis, welchen beide Artikel behaupten, scheint zu beweisen, daß dieser Stoff doch den Papierfabrikanten zusagen muß. Es ist dies schwefelsaurer Kalk in einem eigenthümlichen Zustande von Krystallisation, mineralogisch identisch mit Gyps, aber doch in keiner Weise durch natürlichen Gyps ersetzbar, und wird in einer großen englischen Fabrik in folgender Weise als Nebenproduct der Bicarbonatfabrikation dargestellt. Während die anderen Fabriken die dabei abfallende Chlorcalciumlösung fortlaufen lassen, wird sie hier mit Schwefelsäure gefällt und das Pearl hardening als Handelsproduct gewonnen.

Die Chlorcalciumlösung enthält noch ein wenig freie Salzsäure und wird deshalb zunächst nach einem Behälter geleitet, wo man sie durch Netzkalk (Abfall von der Chloralkfabrikation) vollständig neutralisirt. Ein kleiner Ueberschuß von Kalk schadet durchaus nichts. Die Flüssigkeit wird, trüb wie sie ist, durch eine eiserne Druckpumpe nach einem hoch gelegenen Behälter gepreßt und dort der Abklärung durch Ruhe überlassen. Die klare Lauge wird dann in ein großes viereckiges, mit Guttapercha ausgekleidetes Holzgefäß gelassen und auf 1,075 specif. Gewicht gebracht. Ihr Volum wird genau gemessen und dann eine vollkommen äquivalente Menge von Schwefelsäure aus einem Maßgefäße hereinlaufen gelassen. Die Stärke dieser Säure nimmt man nicht höher als 1,230 specif. Gew. Der Gyps scheidet sich sofort aus, und man läßt nach gutem Umrühren die ganze Mischung durch ein am Boden des Gefäßes angebrachtes Zapfenloch in die direct darunter stehenden Filter ablaufen. Die Filter sind längliche, viereckige Holzkästen, mit Guttapercha ausgeschlagen, und haben einen von beiden Seiten nach der Mitte zu sich absenkenden Boden (Bootform). In gewissen Zwischenräumen liegen darauf dreieckige Stücke Holz, deren Oberseite bis an den senkrechten Theil des Kastens reicht; sie dienen als Träger für der Länge des Kastens nach liegende Latten von 25 mm Dicke, welche durch Guttapercha-Streifen von 6 mm Dicke in gleichmäßiger Entfernung von einander gehalten werden. So entsteht also ein Korb mit Stäben von 25 mm Breite und 6 mm Deffnung. Ueber denselben wird ein Baumwollentuch glatt aufgelegt und an den Ranten herum durch starke Holzleisten niedergedrückt. Die Stärke der Guttapercha, mit der sowohl diese als die anderen vorkommenden Gefäße ausgekleidet sind, beträgt etwa 6 mm. Diese Filter arbeiten sehr gut; sie verstopfen sich nicht leicht und lassen nur selten eine Reinigung nothwendig werden. Die Flüssigkeit läuft aus ihnen in dickem

Strahle durch ein Rohr von Guttapercha ab, und in zwei Stunden sind sie hinreichend trocken. Man wäscht dann den Niederschlag mit klarem, filtrirtem Kalkwasser drei Stunden lang aus. Dabei benutzt man eine einfache Vorrichtung von Holz, um es über den Niederschlag zu vertheilen, rührt diesen aber nicht auf, sondern läßt es einfach durchlaufen. Dieses Waschwasser wird der schwachen Salzsäure beigemischt, bevor sie in die Kalksteincisternen fließt. Nach dem Auswaschen wird der Kuchen von Gyps ausgestochen und in Preßsäcke von Linnenzeug (hier wendet man nicht Baumwolle an) gepackt. Den Preßsäcken wird durch 1 cm hohe Keifen von Guttapercha Stabilität gegeben und sie werden mit diesen in die Pressen eingesetzt. Die aufrecht stehenden Preßcylinder haben ein Futter von Messing, welches der Länge nach cannelirt ist, des besseren Abflausens der Flüssigkeit wegen. Das Pressen geschieht durch vermittelst Menschenkraft bewegte Schrauben. Wenn der Kuchen aus der Presse kommt, enthält er noch 40 Proc. Wasser, und fühlt sich noch feucht an; er wird aber nicht weiter getrocknet, sondern kommt ohne Weiteres in den Handel, nachdem er in parallel-epipedische Stücke zerschnitten worden ist.

Bierzehntes Capitel.

Die Betriebsresultate der Sodafabrikation.

Das Ausbringen in der Sodafabrikation bleibt hinter der Theorie bei weitem zurück. Da die Äquivalente von Natriumsulfat und Carbonat sich wie 71 : 53 verhalten, so sollten 100 chemisch reines Na_2SO_4 74,65 reines Na_2CO_3 oder 43,66 Na_2O geben. Setzt man das Sulfat als 96procentig an, so sollte es immer noch 71,66 Proc. reines Na_2CO_3 liefern, oder 41,91 Proc. alkali-metrisch nachweisbares („nutzbares“) Na_2O . Dies ist aber durchaus nicht der Fall. Wenn man Gelegenheit hat die wirklichen Fabricationsbücher einzusehen, oder vertrauliche Mittheilungen zu bekommen, so findet man, daß die höchste technische Ausbeute der besten englischen Fabriken aus 96procentigem Sulfat wohl sehr selten über 69 bis 70 Proc. Soda, aber nicht reine, sondern nur 52grädige ($= 89 \text{ Na}_2\text{CO}_3$) ist, das heißt nur 35,88 bis 36,40 (statt 41,91) Na_2O . Auch bei Fabriken, welche mit Cylinderöfen arbeiten, und deren Soda mithin bedeutend stärker ausfällt, ist das dem Verfasser bekannte Maximum 36,5 Na_2O , und dieses wurde in der That sehr selten erreicht. Es beruht, wie Fachgenossen behaupten, auf Selbsttäuschung durch Verwendung „reichlicher“ Beschickungen von Sulfat beim Schmelzen (s. u.). Es sind ihm aber auf der anderen Seite besonders schlechte Fälle bekannt, wo man nur 65 Thle. von 51procentiger Soda erhielt $= 33,15 \text{ Na}_2\text{O}$. Der beste dieser Fälle repräsentirt einen Verlust von 12,2 Proc., der schlechteste von 20,9 Proc. des Natrons. Ein Ausbringen von 35,8 Proc. an nutzbarer Soda, aus 96procentigem Sulfat, also 85,7 Proc. der