

Zeitschrift für angewandte Chemie.

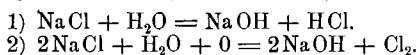
1888. Heft 4.

Über die allgemeinen Reactionen des Soda-fabrikationsprozesses, mit besonderer Be-rücksichtigung thermochemischer Verhältnisse.

Von
G. Lunge.

Die Natur hat uns im Chlornatrium ein Rohmaterial in ungeheurer, geradezu unerschöpflicher Menge gegeben, aus welchem so gut wie alle anderen Verbindungen sowohl des Natriums als des Chlors industriell hergestellt werden. Die in Form von Kryolith und Chilisalpeter zur Verarbeitung kommenden Natronmengen treten quantitativ zu weit hinter dem Chlornatrium zurück, und sind an zu eng begrenzte Örtlichkeiten gebunden, sind auch ausserdem der Gefahr einer Erschöpfung zu sehr ausgesetzt, als dass sie mit dem Chlornatrium des Steinsalzes, Meersalzes und Siedesalzes ernstlichen Mitbewerb eingehen könnten; sie werden stets Natriumverbindungen nur als Nebenprodukte werthvollerer Industrieerzeugnisse abgeben. In Bezug auf das Chlor könnte vielleicht eher der heutige Bedarf durch das Stassfurter Chlormagnesium befriedigt werden, wenn das Péchiney'sche oder ein analoges Verfahren sich lebenskräftig erweisen sollte; aber im Augenblicke ist das auch nur Zukunftsmusik und braucht in unseren allgemeinen Betrachtungen nicht berücksichtigt zu werden.

Die einfachste, „eleganteste“ Verwertung des Chlornatriums wäre eine directe Spaltung durch Wasser in Ätznatron und Salzsäure, oder noch besser durch Wasser und Sauerstoff in Ätznatron und Chlor:



Beide Reactionen haben viele Erfinder beschäftigt. Oftmals ist es versucht worden, Kochsalz durch überhitzten Wasserdampf zu zersetzen, und wenn der Experimentator wirklich dabei ein wenig Salzsäure erhielt, so glaubte er, das Ziel schon erreicht zu haben, nur um bald einsehen zu müssen, dass der Grad der Zersetzung ein zu geringfügiger sei, um das Brennmaterial zu bezahlen. Ebenso wenig ist die zweite Reaction durch Hitze allein durchzuführen. Beides tritt unserem

Verständnis näher durch die Betrachtung der thermochemischen Verhältnisse. Indem wir auf diese eintreten, wollen wir uns nicht verhehlen, dass nicht nur, trotz des ungeheuren schon angehäuften Materials, für die Bedingungen des Einzelfalles die Unterlagen häufig noch nicht genügend gegeben sind, sondern dass wir auch, vielleicht noch öfter, auf Schwierigkeiten in der Anwendung thermochemischer Angaben zur Deutung der Reactionen stossen. Dies kann auch gar nicht anders sein, da die bei einer Reaction entwickelte oder absorbirte Wärmemenge ja nicht das Maass der chemischen Arbeit allein, sondern dasjenige der Gesamtarbeit ist, welche oft recht complicirter Natur ist. Die Anwendung des als Grundprincip selbststrendend alles beherrschenden Satzes von der Erhaltung der Kraft ist dadurch für den gegebenen Fall oft nicht rechnungsmässig durchzuführen, und auch das „Princip der grössten Arbeit“ lässt oft genug im Stiche. Man kann nur im Allgemeinen den Satz aufstellen, dass endothermische Reactionen „in der Regel“ nicht so leicht wie exothermische eintreten, namentlich wenn verhältnissmässig grosse Wärmemengen zugeführt werden müssten; dass vielmehr ein System von grösserer chemischer Energie in der Regel nur in ein solches von geringerer chemischer Energie übergeht und der Unterschied beider als Wärme frei wird. Wenn das Umgekehrte eintreten, also Energie zugeführt werden soll, so muss dieser Unterschied, die „negative Wärmetönung“, auf anderem Wege ersetzt werden. Die Schwierigkeit beginnt aber sofort, wenn wir versuchen, bestimmt anzugeben, welcher Art jene von aussenher zutretende Energie sein müsse. Dass es nicht mechanische Bewegung sein könne, scheint von vorn herein festzustehen, obwohl man auch dies eigentlich logisch nicht ausschliessen könnte. Man geht aber gewöhnlich weiter, indem man annimmt, dass endothermische Reactionen in der Regel auch nicht durch Zufuhr von äusserer Wärme durchgeführt werden können, dass man vielmehr dazu andere Kräfte (Elektricität), oder aber einen Umweg heranziehen müsse. Aber dies lässt sich schon nicht mehr für alle Fälle festhalten. Die Bildungswärmen für $(\text{Mn},\text{O}) = 94,8$; $(\text{Zn},\text{O}) = 85,4$; $(\text{Fe},\text{O}) = 68,3$; $(\text{Sn},\text{O}) = 68,1$; $(\text{Pb},\text{O}) = 50,3$ gegenüber derjenigen von $\frac{1}{2}(\text{C},\text{O}_2) = 48,5$

oder gar (C_2O) = 28,8 würden es sonst völlig unerklärt lassen, dass man diese Oxyde so leicht durch Kohle zu Metallen reduciren kann. Um dies zu verstehen, müssen wir uns mit allerlei Annahmen helfen: Veränderung der Wärmetönungen bei höheren Temperaturen, Massenwirkungen, Dissociationen; aber man wird bei alledem schwer auskommen, ohne einige Mitwirkung der äusseren Wärme heranzuziehen. Man nimmt dann an, dass die durch die Erhitzung den auf einander wirkenden Stoffen in Form von Wärme mitgetheilte Energie einen Theil der chemischen Arbeit leistet; aber nicht allein hört dann jede rechnerische Verfolgung der Reaction auf, ihren Mechanismus zu erklären, sondern es entchlüpfst uns die Möglichkeit, durch Betrachtung thermochemischer Daten allein es vorauszusehen, ob eine Reaction eintreten wird oder nicht. Wenn es (Chemzg. 1888 S. 121) heisst: „Die Kenntniss der Wärmeverhältnisse bei chemischen Umsetzungen gestattet von vorn herein ein Urtheil über die Ausführbarkeit einer gewissen Umsetzung, und gibt bei ihrer directen Unausführbarkeit Mittel an die Hand, dieselbe auf Umwegen zu ermöglichen“, so ist das zur Zeit kaum mehr als ein frommer Wunsch¹⁾). Mir ist keine Reaction, sicher in keinem technisch-chemischen Processe, bekannt, welche man auf thermochemischem Wege vorausgesagt hätte, ehe sie auf anderem Wege ermittelt worden war, oder bei deren Durchführung man mittels thermochemischer Betrachtungen irgend welche Verbesserungen hätte vornehmen können. Was auch die Zukunft darin bringen möge, bisher ist die Thermochemie der praktischen Reactionschemie nur mit nachträglichen Erklärungen gefolgt. Sicher ist das ja der erste Schritt auf dem Wege, der dahin führen kann, dass sie auch einmal mit brauchbaren Vorhersagungen vorausgeht, und es kann verlangt werden, dass auch der technische Chemiker diesen Weg kennt. Es ist in höchstem Grade interessant es zu verfolgen, wie die Thermochemie es gestattet, eine Unmenge von vorher rein empirisch gefundenen, sonst unerklärten Reactionen auf einfache wissenschaftliche Grundlagen zurückzuführen; das Endurtheil eines so competenten Fachmannes wie Horstmann (Theoretische Chemie S. 612) lautet aber doch: „Die thermochemical Untersuchungen haben das Verständniss chemischer Vorgänge in hohem Maasse gefördert, aber sie haben dennoch die Erwartungen, welche man zu Zeiten an die Entwicklung der Thermochemie geknüpft

hat, nicht ganz erfüllt. Man hatte geglaubt, aus dem Sinne und der Grösse des Wärmewerthes der chemischen Veränderungen, welche in einem Systeme gegebener Stoffe denkbar sind, die Möglichkeit des Eintrittes und den Verlauf einer Reaction vorauszusehen. Aber trotz vielfacher Versuche hat man keine allgemein gültigen Grundsätze aufzustellen vermocht, nach welchen in jedem Falle entschieden werden könnte, ob eine Reaction möglich sei oder nicht. Es hat sich im Gegentheil mit grosser Wahrscheinlichkeit gezeigt, dass die Kenntniss der Reactionswärme allein zu dieser Entscheidung nicht genügt“²⁾.

Indem wir uns dieser Lücken stets bewusst bleiben, können wir doch in vielen Fällen durch thermochemische Betrachtungen die gegebenen Verhältnisse klarer veranschaulichen. So sehen wir aus folgenden Angaben:

$(Na, Cl) + (H_2O) = 97,7 + 58,0 = 155,7$ W. E.
 $(Na, O, H) + (H, Cl) = 102,3 + 22 = 124,3$ W. E.
 dass das erste System mehr Energie als das zweite besitzt, und daher kaum direct in dasselbe übergehen wird, vermutlich auch nicht in höherer Temperatur. Ebenso finden wir:

$2(Na, Cl) + (H_2O) + O = 195,4 + 58,0 = 253,4$ W.E.
 $2(Na, O, H) + Cl_2 = \dots \dots \dots 204,6$ W.E.
 (Die Wärmetönungen für (O, O) und (Cl, Cl), welche einander entgegenstehen, müssen wir unberücksichtigt lassen.) Auch die Zersetzung des Chlornatriums durch Wasserdampf und Sauerstoff zugleich zu Ätznatron und Chlor wäre eine stark endothermische Reaction und ist daher nicht wahrscheinlich.

Man könnte die Aufgabe der Spaltung von $NaCl + H_2O$ zu $NaOH + HCl$ noch einfacher fassen, wenn man die Neutralisationswärme des Ätznatrons durch Salzsäure in Betracht zöge, welche für verdünnte Lösungen bei $18^\circ = 13,74$, für das feste wasserfreie $NaCl = 14,92$ beträgt. Man brauchte dann nur so viel Kraft als nötig anzunehmen, um Spaltung in Ätznatron und Salzsäure wieder hervorzurufen. Wir wollen jedoch bedenken, dass, wie Horstmann a. a. O. S. 522 hervorhebt, die Neutralisationswärme einen sicheren Massstab für die Energiedifferenz des Neutralisationsvorganges selbst nicht abgibt, dass vielmehr hierbei sehr complicirte Umstände mitwirken. Die

²⁾ Diesem Werke sind die im Texte enthaltenen thermochemischen Angaben grössttentheils entnommen. Sollte man etwa über deren Benutzung in einem oder anderem Falle abweichender Ansicht von mir sein, so wird dies doch gerade nach Obigem nicht von principieller Bedeutung für meine allgemeinen Betrachtungen sein.

¹⁾ Vgl. Z. 2 S. 152, Note. D. Red.

auf diese Grösse gegründeten Berechnungen werden also vermutlich einen geringeren Grad der Sicherheit als die nach der ersten Methode geführten haben, obwohl sie in vielen Fällen gerade auch bei der indirekten Bestimmung thermochemischer Constanten gar nicht zu umgehen sind. Wir verstehen nun, oder glauben zu verstehen, warum das Chlorinatrium durch Wasserlampf oder durch Wasserdampf und Sauerstoff nicht oder doch nur in ganz geringem Grade bei Anwendung von Hitze allein zersetzt werden kann, warum uns also dieser einfache Weg zur Verwerthung des Kochsalzes auf Na und Cl nicht offen steht.

Wo man nicht auf diesem directen Wege verfahren kann, stehen folgende Wege zu Gebote. Der eine ist die Anwendung von anderen Kräften, als der Wärme, der zweite ein Umweg durch neue Reactionen eventuell mit Hineinziehung anderer Systeme von grösserer chemischer Energie. Von anderen Kräften als der Wärme kommen zur Zeit wohl nur das Licht und die Elektricität in Frage. Die Wirkungen des Lichtes sind in einer sehr beschränkten Anzahl von Fällen nachgewiesen, welche zwar für das Naturganze und mittelbar für die Technik von grossartiger Wichtigkeit sind, insofern als zu ihnen die Bildung der organischen Stoffe aus organischen Materialien im Pflanzenkörper, und mithin indirect die Schaffung aller Nähr- und Brennstoffe gehört, welche aber bei der uns hier beschäftigenden Aufgabe unberücksichtigt bleiben können. Directere Hoffnungen dürfen sich an die Elektricität knüpfen. Wir wissen, dass es mit Hilfe dieser Kraft allerdings gelingt, eine Menge von endothermischen Resultaten zu Stande zu bringen, sie vermag sich weit eher als die Wärme in chemische Energie umzusetzen. In der That kann man ja durch den galvanischen Strom, sowie Wasser, auch Chlorinatrium zersetzen, und am positiven Pole Chlor oder unterchlorige Säure, am negativen Natrium oder, durch secundäre Reaction auf Wasser, Natronhydrat und Wasserstoff erzeugen. Wollte man die dazu nötige Kraft nach den thermochemischen Gesetzen allein berechnen, so wäre das Resultat ein enorm günstiges. Die Reaction (Na, Cl) gibt 97,7 W. E.; also braucht man für 1 k Kochsalz zur Spaltung desselben in Na und Cl $97,7 : 58,5 = 1,67$ W. E.; das ist soviel Wärme, als 0,207 k Kohlenstoff bei der Reaction (C, O₂) ausgibt. Bei der secundären Reaction $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}$ wird noch eine Menge von Wärme ausgegeben, und ein sehr viel chemische Energie besitzendes Gas erzeugt, dessen Verbrennung einen

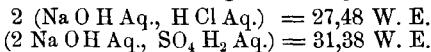
erheblichen Theil der Kraft liefern könnte. Wenn wir im Stande wären, die Spaltung in der Art zu führen, dass nur die Neutralisation von Na OH durch H Cl in wässriger Lösung rückgängig gemacht würde, so würde der theoretische Kraftverbrauch dafür nur 0,25 W. E. für 1 k Na Cl betragen, gleich der durch Verbrennung von 31 g Kohlenstoff zu CO₂ frei werdenden Wärmemenge. Zu dieser Spaltung in Ätnatron und Salzsäure verbraucht aber der Leblancsodaprocess auf 1 k Na Cl mindestens 4000 g Steinkohle, sagen wir also 3000 g Kohlenstoff oder bei nahe das Hundertfache der Neutralisationswärme (allerdings mit Einrechnung der beträchtlichen zur Eindampfung der Laugen erforderlichen Wärmemengen), und immer noch das Fünfzehnfache von der die viel weitergehende Spaltung des Na Cl in Na und Cl theoretisch repräsentirenden Wärmemenge. Der Ammoniaksodaprocess wirkt anscheinend etwas günstiger, aber eben nur anscheinend, denn er liefert weder freies Chlor, noch Salzsäure, und wenn man diese Producte auch bei diesem Processe darstellen will, so wird der Kohlenverbrauch sicher nicht geringer als beim Leblanc Processe sein.

Hiernach ist also die nach der Theorie für den elektrischen Strom beanspruchte Kraft nur ein sehr kleiner Theil von derjenigen, welche in Form von Wärme durch die für die jetzigen Soda-processe verbrauchte Kohle ausgegeben wird, und man könnte daran denken, dass wohl viel weniger Kohle hinreichen müsste, um genügend Elektricität zur Leistung der nöthigen chemischen Arbeit zu liefern. Leider ist dem nicht so, im Verhältniss zu der wirklich geleisteten Arbeit stellt sich bisher die Electricität weit theurer als die altbekannten Soda-processe. Auf dem Umwege durch die Dampfkessel, Dampfmaschine und Dynamomaschine, durch Polarisation und durch andere uns unbekannte Umstände wird schliesslich der Verlust an Kraft noch grösser als bei den sichtlich unvollkommenen Processen der jetzigen chemischen Technik. Immerhin bleibt der Benutzung der Elektricität für die Soda-fabrikation eine Aufgabe der Zukunft. Die Nachwelt wird sicher günstigere Umsetzungsbedingungen der Energie des Brennstoffes durch den galvanischen Strom in chemische Energie ausfindig machen und wird auch neben dem Verbrennungsprocess sich noch andere, billigere Elementarkräfte zu Nutze machen, wie Sonnenwärme, Wind, Wasserkräfte aller Art und das Spiel der Gezeiten.

Vorläufig bleibt uns doch nur der andere Weg übrig, nämlich zur Spaltung des

Kochsalzes einen Umweg einzuschlagen. Zwei Verfahren haben sich im Laufe der Zeit als die für die Praxis allein brauchbaren erwiesen, das Leblanc - Verfahren mit allen seinen Anhängen und das Ammoniakverfahren. Keines derselben ist in seinem jetzigen Stande ein solches, welches wir als theoretisch vollkommen oder auch nur annähernd vollkommen bezeichnen können, wie dies von so vielen anderen chemischen Prozessen gilt, gerade auch von dem Schwefelsäureprozesse, in welchem das Material fast vollständig ausgenutzt, der Sauerstoffüberträger fast vollständig wiedergewonnen wird, ohne sehr grossen Aufwand von Brennstoff, wobei freilich in Betracht kommt, dass wir hierfür der Natur einen Kraftvorrath in Form der grossen chemischen Energie des Schwefels oder der Schwefelmetalle fertig entnehmen können. Müssten wir etwa mit einem Körper von sehr geringer chemischer Energie beginnen, etwa mit dem Gyps, so wäre zweifelsohne die Darstellung von Schwefelsäure ein mindestens ebenso theurer Prozess wie diejenigen von Soda aus Chlornatrium.

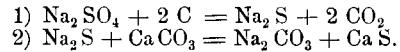
Betrachten wir von den letzteren zunächst den älteren, welcher noch immer die grösste Menge aller überhaupt fabricirten Soda liefert. Der Leblancprocess beginnt mit einer Umsetzung, welche jedenfalls mit einer positiven Wärmetönung verbunden ist. In verdünnterer wässriger Lösung ist diese:



Bezogen auf die Neutralisationswärmenden für die Bildung von festen wasserfreien Salzen ist der Wärmewerth der Reaction zwar sehr gering, aber immer noch positiv, nämlich $29,84 < 30,46$. Wir gehen also von einem System von grösserer zu einem solchen von geringerer Energie über; es wird Wärme frei, und die Reaction geht leicht und glatt vor sich. Dabei erhalten wir das Chlor, wenn auch nicht im freien Zustande, doch in dem des sehr „reactionsfähigen“ Chlorwasserstoffs, welcher in Form von Salzsäure viele Verwendungen zulässt, sonst aber leicht in freies Chlor umzuwandeln ist. In Gasform ist sogar die Reaction $2\text{HCl} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ eine exothermische ($58,0 - 44,0 = +14,0$), in wässriger Lösung ist sie allerdings endothermisch ($68,4 - 78,6 = -10,2$), weshalb auch bekanntlich Chlorwasser leicht durch Sauerstoff in $2\text{HCl} + \text{O}$ übergeht. Die Natur hat uns zur Vermittelung hier wiederum einen „activen“ Körper, d. h. einen solchen von grosser chemischer Energie in dem Mangandioxyd zur Verfügung gestellt; und lange Zeit begnügte man sich damit, diesen Vorrath auszunutzen, der aber schon

längst bedenklich auf die Neige ginge, wenn nicht das Weldon'sche und das Deacon-Hurter'sche Verfahren (um nur die im wirklichen Grossbetrieb stehenden zu nennen) es ermöglicht hätten, den Luftsauerstoff auf indirectem Wege zur Abscheidung von Chlor aus Salzsäure heranzuziehen. Wenn auch beide genannten Verfahren keineswegs vollkommen sind, insofern als sie nur ein Drittel, bez. die Hälfte des Chlors zu verwerthen gestatten, so ist doch der Leblanc-Process nach dieser Richtung insofern als abgerundet, wenn auch nicht als vollkommen abgeschlossen zu betrachten, als er der Industrie weit mehr Chlor darbieten konnte, als diese bisher zu verwenden vermochte.

Nicht so günstig steht es mit der andern Seite des Leblancprocesses. Das System $(\text{Na}_2, \text{S}, \text{O}_4)$ entspricht 328,6 W.E., dagegen $(\text{Na}_2, \text{C}, \text{O}_3)$ nur 271,1 W.E. Die Neutralisationswärmenden (in verdünnter Lösung) sind 31,38 gegen 20,18. Die Wärmetönung ist hier eine abnehmende, und man kann von vorn herein erwarten, dass der Übergang von dem ersten zu dem zweiten Körper kein directer sein wird. Man schlägt auch wirklich einen Umweg ein, der durch die beiden aufeinander folgenden Stadien verdeutlicht wird:



Das Stadium 2 kann in thermochemischer Beziehung ausser Acht gelassen werden; es ist zwar in der That bei den festen Körpern exothermisch, aber die Wärmetönungen sind beinahe identisch: $88,2 + 269,25 = 357,45$ gegen $271,1 + 92 = 363,1$. In Gegenwart von sehr viel Wasser geht der Unterschied nach der andern Seite: $373,23$ gegen $369,43$, was recht gut damit stimmt, dass beim Auslaugen um so mehr Na_2S rückgebildet wird, je verdünnter die Lösung ist, und je länger die Berührung dauert. Das obige Stadium 1 ist endothermisch: $(\text{Na}_2, \text{S}, \text{O}_4) = 328,6$; $(\text{Na}_2, \text{S}) + 2(\text{C}, \text{O}_2) = 88,2 + 196 = 284,2$, und ist mithin auf thermochemischem Wege allein nicht erklärbar. Es geht freilich nur in der Glühhitze vor sich, und werden dafür wohl ähnliche Bedingungen gelten, wie bei der oben erwähnten Reihe von Metalloxyden, deren Reduction durch Kohlenstoff auch nur durch Mitwirkung äusserer Wärme zu erklären ist. Wie dem auch sei, wir sind nun durch Benutzung der chemischen Energie der Schmelzkohle, sowie der durch Verbrennung von anderer Kohle erzeugten Wärme zu zwei neuen Körpern gelangt, von denen das Natriumcarbonat eben das Endziel der Operation bildet, während das Schwefelcalcium zunächst als Abfallproduct erscheint,

und in der grossen Mehrzahl der Soda-fabriken (namentlich fast allen englischen) auch heut noch als solches behandelt wird.

Ganz abgesehen von der Gesundheitsschädigung durch die Ablagerung von rohem Schwefelcalcium (Sodarückstand) liegt es auf der Hand, dass das Leblanc-Verfahren bis zu diesem Stadium eine sehr unvollkommene Lösung der gestellten Aufgabe ist. Der unvermeidliche indirekte Reactions-Überträger, der Schwefel, wird dem Naturvorrath entnommen und geht bei der Reaktion vollständig verloren, ebenso wie der Salpeter in der Kindheit der Schwefelsäurefabrikation bis zu einem erst vor kurzem überwundenen Standpunkt der Chlordarstellung. Ebenso verloren ist der angewendete Kalk. Es ist kaum nöthig zu erwähnen, dass die einzigen bisher in einer Anzahl von Fabriken im laufenden Betrieb stehenden Schwefelregenerationsverfahren, diejenigen von Mond und Schaffner, die Aufgabe keineswegs genügend gelöst haben, denn sie erreichen bestenfalls nur die Wiedergewinnung der Hälfte des Rückstandsschwefels oder etwa eines Drittels des Gesammtschwefels, und das nur mit Aufwendung einer mehr als äquivalenten Menge von Salzsäure, welche in Chlorcalcium, also in ebenso wenig nutzbare Form, wie im Ammoniaksodaprocess übergeführt wird. Allerdings wird dieser Umstand theilweise dadurch aufgewogen, dass der als Pyrit in den Kreislauf eingeführte Schwefel denselben in viel werthvollerer Form, als Stangeschwefel, verlässt, aber eben nur theilweise, und dies würde schon zur Genüge erklären, warum die Schwefelregeneration nur in einer Minderzahl von Fabriken Fuss fassen konnte. Wenn aber entweder der geistreiche Process von Schaffner und Helbig, durch den nicht nur der gesammte Schwefel, sondern auch das Calciumcarbonat aus dem Soda-rückstand regenerirt wird, nur mit Hilfe von billiger, unreiner Kohlensäure, oder derjenige von Opl und Miller zur mehr als versuchswise Durchführung kämen, und wenn sich bei diesen Processen nicht definitiv Mängel zeigten, die ihre allgemeinere Verbreitung hinderten, so wäre das Leblanc-Verfahren auch nach dieser Richtung hin als abgerundet anzusehen.

Leider sind die vielen Unwege, welche die Reactionen des Leblanc-Processes einschlagen müssen, mit ausserordentlich grossen Wärmeverlusten verbunden, welche sich aller Wahrscheinlichkeit nach kaum wesentlich mehr werden verringern lassen. Die bei den Schmelzungen, Abdampfungen, Lösungen u. s. w. angewendete oder erzeugte Wärme geht eben in heisse Rauchgase, Wasserdampf,

ausstrahlende Ofenwände u. dgl. über, überhaupt in Formen, die sich gar nicht oder doch nur sehr unvollständig zu Nutze machen lassen, auch nicht für die späteren Stadien des Processes. Was sich thun lässt, z. B. Benutzung der Abhitze der Öfen, geschieht schon ohnehin, ist aber nicht entfernt erschöpfend. Daher der oben erwähnte Umstand, dass dabei fünfzehn mal so viel Energie in Form von Heiz- und Reductionskohle verbraucht wird, als die Trennung von Na Cl in Na und Cl der Theorie nach verbraucht. Im vorliegenden Falle erscheint dies als ein secundäres Übel; man pflegt es oft auch sonst für eine genügende Lösung chemischer Aufgaben anzusehen, wenn dieselben ohne wesentlichen Verlust an Ausgangsmaterial nur mit Hilfe von Brennstoff durchgeführt werden, ohne den Verlust kostspieliger Materialien anderer Art; aber schon jetzt bildet doch ein übermässiger Bedarf an Brennmaterial häufig eine Schranke für die praktische Anwendung technischer Processe, und in Zukunft wird man vermutlich in dieser Beziehung noch sparsamer als bisher sein müssen.

In den zwei zuletzt erörterten Beziehungen ist der Ammoniaksodaprocess unstreitig weit rationeller als der Leblancprocess. Das zur Umwandlung von Chlornatrium und Sodiumcarbonat verwendete Mittel wird dabei fast vollständig wiedergewonnen, so dass ein hoher Preis kein Hinderniss bietet, und die Vorgänge spielen sich grösstentheils bei niedrigen Temperaturen, aber doch auch wieder ohne die Nothwendigkeit künstlicher Kälteerzeugung ab; die überhaupt verbrauchte Kohle wird meist in der Weise verwendet, wie sie bisher in der Technik weitaus die günstigste Ausnutzung ihrer Energie gestattet, nämlich zur Erzeugung von bewegender Kraft, und selbst der Abdampf findet noch ausgiebige Verwerthung zur Austreibung des Ammoniaks bei dessen Wiedergewinnung. In thermochemicaler Beziehung ist mit den Reactionen des Ammoniaksodaprocesses nicht viel anzufangen. Die Hauptreaction ist ein umkehrbarer Process, bei welchem die erforderliche Störung des Gleichgewichtes, zur Ausscheidung von Salzen nach der einen oder andern Richtung hin, durch geringe Temperaturunterschiede bewirkt wird, wobei also irgend erhebliche Unterschiede in den Wärmetönungen gar nicht auftreten können. Ebenso ist bei der zweiten Reaction nur ein geringer Unterschied vorhanden: $(\text{NH}_3 \text{ Aq.}, \text{HCl Aq.}) = 12,27 \text{ W.E.}$, $(\frac{1}{2} \text{ Ca(OH)}_2 \text{ Aq.}, \text{HCl Aq.}) = 13,95 \text{ W.E.}$, immerhin ist hier ein Plus von 1,68 W.E., also ist die Austreibung des

Ammoniaks noch ein exothermischer Vorgang. Dagegen ist die Wärmetonung in den (hier allein in Betracht kommenden) wässrigen Reactionen für (NaOH Aq., HCl Aq.) mit 13,74 derjenigen für ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ Aq., HCl Aq.) mit 13,95 fast genau gleich. So weit man überhaupt hier Nutzen von der Thermochemie ziehen kann, macht sie nur klar, warum bei dem Ammoniaksodaprocess keine tief eingreifenden, kraftverzehrenden chemischen Reactionen auftreten, und der vermittelnde Stoff auch vollständig wieder gewonnen wird, während auf der anderen Seite gerade wegen dieser Verhältnisse nur das Natrium des Kochsalzes in nutzbare Form übertritt, das Chlor aber in einer genau ebenso passiven Form wie im Kochsalz bleibt, nämlich als Chlorcalcium. Sowie man daran geht, das Chlor aus diesem in einer Form von grösserem Energiegehalt auch nur als Salzsäure, oder gar erst als freies Chlor abzuspalten, so muss man wieder in dieselbe Klasse der kraftverzehrenden Umwegs-Reactionen wie beim Leblancprocess eintreten, und da diese nicht wie bei dem letzteren, beiläufig und kostenlos das Chlor schon in eine sehr active Form, als HCl, überführen, sondern ausdrücklich zu diesem Zwecke angestellt werden müssen, so ist bis jetzt der Kostenpunkt ein Hinderniss für die wirkliche Gewinnung von HCl und Cl bei der Ammoniaksodafabrikation gewesen. Selbstredend kann dieses Hinderniss, das grossentheils auf zu hohen Kohlenverbrauch für eine bestimmte Production von Chlor herauskommt, durch weitere Erfindungen beseitigt werden. Ob dieses einer der schon vorliegenden Erfindungen von Solvay, Péchiney u. A. wirklich gelungen ist, kann zur Zeit weder mit Bestimmtheit bejaht noch verneint werden.

Zürich, Februar 1888.

Mittheilungen aus Schmitt's Laboratorium in Wiesbaden.

2. Studien aus dem Gebiete der Chemie der Lebensmittel und der Verbrauchsgegenstände.

Von

Bruno Röse.

[Fortsetzung v. S. 31.]

b) Zur Analyse der Milch. Fettbestimmung.

Wohl auf keinem Gebiete der Nahrungsmittelchemie ist bisher eine so rege und

vielseitige Thätigkeit von Seiten der Chemiker und Hygieniker entfaltet worden, wie auf dem der Milch. — Durch die grosse Bedeutung, die der Milch als einem der wichtigsten Nahrungsmittel zukommt, ist eine eingehende Bearbeitung dieses Gegenstandes umso mehr geboten, als kein anderes Lebensmittel in gleichem Maasse der Verfälschung ausgesetzt ist.

Es ist wohl kaum eine Frage, dass derartige Zustände durch mangelhafte Untersuchungsmethoden und noch schlechtere Controleinrichtungen nicht unwesentlich unterstützt worden sind.

Die Litteratur über das Capitel „Milch“ hat im Laufe der Zeit einen sehr bedeutenden Umfang angenommen, und speciell auf dem Gebiete der Untersuchungsmethoden sind so unzählige Vorschläge gemacht worden, dass mit einer kurzen Darstellung bez. kritischen Beleuchtung derselben mit geringer Mühe ein umfangreicher Band zu füllen wäre.

Der Gesichtspunkt, der vom Nahrungsmittelchemiker im engeren Sinne bei der Beurtheilung einer Milch eingenommen wurde, beschränkte sich meist auf die Ermittelung des spec. Gewichtes, der Trockensubstanz, des Fettes und der Asche.

Auf die unbedingte Nothwendigkeit, auch den Milchzucker in den Kreis der Be trachtung zu ziehen, wird in einer späteren Veröffentlichung Bezug genommen werden.

Wenn auch schon von Seiten einzelner Chemiker der Stand der Untersuchungsmethoden für Milch mit begeisterten Worten, wissenschaftlich genommen, als auf der Höhe der Zeit befndlich geschildert worden ist, bin ich doch der Ansicht, dass wir es in dieser Hinsicht noch nicht „so herrlich weit“ gebracht haben.

Den gleichzeitigen Anforderungen von Zuverlässigkeit, Schärfe und Einfachheit verbunden mit allgemeiner Anwendbarkeit hat bisher keine der Methoden, die heutzutage in der Praxis in erster Linie Anwendung gefunden haben, genügen können.

Für heute möchte ich mich auf einen ganz kurzen kritischen Überblick über die hervorragendsten Methoden, nach denen man in den meisten chem. Laboratorien den Fettgehalt der Milch zu ermitteln pflegt, beschränken.

Es kommt hier ausser der gewichtsanalytischen Bestimmung noch das aräometrische Verfahren von Soxhlet, das Lactobutyrometer, der Lactokrit und vielleicht noch die Methode von Adams in Betracht.

Dem gewichtsanalytischen Verfahren mit Seesand oder Gyps kann man, besonders in