

Über die chemischen Vorgänge beim Ammoniaksodaprocess.

Von
H. Schreib.

Obwohl der Ammoniaksodaprocess in dem letzten Jahrzehnt, besonders durch Solvay, den eigentlichen technischen Begründer desselben, eine colossal zu nennende Ausdehnung gewonnen hat, ist über den Betrieb des Processes in der Praxis sehr wenig bekannt geworden.

Die in der Literatur vorliegenden Veröffentlichungen entstammen fast nur Patentschriften und sind demgemäss sehr unvollkommen, zumal es ziemlich gewiss ist, dass viele Patente nur genommen sind, um über den wirklichen Betrieb in der Praxis zu täuschen und Andere irrezuführen. Thatsächlich halten fast sämmtliche bestehende Fabriken ihr Verfahren, ob nun mit Recht oder Unrecht, sehr geheim, so dass es an authentischen Mittheilungen aus der Praxis vollständig fehlt.

Besonders dürftig sind die Veröffentlichungen, welche sich auf den rein chemischen Theil des Processes beziehen; darüber, welche Concentration der Lösungen und welches Verhältniss zwischen Ammoniak und Kochsalz in der Praxis angewandt wird, ist fast nichts bekannt. Aber auch über die Theorie des Processes ist wenig veröffentlicht; in dieser Hinsicht ist derselbe von den Vertretern der technischen Wissenschaften sehr stiefmütterlich behandelt, was bei der ungemeinen Bedeutung des Processes auffallend erscheint.

In den Laboratorien der verschiedenen Ammoniaksodafabriken sind zweifelsohne eingehende Untersuchungen über die beste Art der Betriebsführung d. h. also über die richtigste Auswahl der Concentration der Lösungen u. dgl. angestellt, aber Mittheilungen sind darüber kaum aufzufinden. Es erklärt sich dieser Umstand durch das schon erwähnte Bestreben der Fabriken, ihr Verfahren als tiefes Geheimniss zu bewahren.

Da ich, obgleich auch in der Praxis stehend, durch solche Rücksichten nicht so sehr gebunden bin, will ich in Folgendem das Resultat einiger von mir gemachten Untersuchungen mittheilen, um dadurch

einen geringen Beitrag zur Kenntniss der chemischen Vorgänge beim Ammoniaksodaprocess zu liefern.

Derjenige Theil des Processes, auf den sich die folgenden Ausführungen namentlich beziehen, ist die sogenannte Carbonisation d. i. die Umsetzung des Kochsalzes durch Ammoniumbicarbonat in Natriumbicarbonat unter Bildung von Salmiak. Diese Operation ist jedenfalls in chemischer Beziehung die wichtigste im ganzen Process; die übrigen Theile desselben treten in dieser Hinsicht zurück, wenn auch die rein technischen Schwierigkeiten an anderen Stellen bedeutender auftreten mögen.

Die genannte Umsetzung wird bekanntlich ausgedrückt durch die einfache Formel

$$\text{Na Cl} + \text{NH}_4 \text{HCO}_3 = \text{Na HCO}_3 + \text{NH}_4 \text{Cl}.$$

Für die Praxis müsste man die Umsetzung richtiger durch eine andere Formel ausdrücken, da nicht Ammoniumbicarbonat direct der Lösung zugesetzt wird, sondern Ammoniak als Gas, welches dann im weiteren Verlauf durch eingeleitete Kohlensäure zuerst in Carbonat und dann in Bicarbonat umgewandelt wird; die Formel wäre also:

$$\text{NH}_3 + \text{Na Cl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na HCO}_3 + \text{NH}_4 \text{Cl}.$$

Wie man sich leicht durch Experimente überzeugen kann, tritt in nicht zu verdünnten Lösungen die Ausfällung des Natriumbicarbonats auch unter den verschiedensten Verhältnissen von Ammoniak und Kochsalz zu einander stets ein, aber es wird je nachdem nur ein mehr oder weniger kleiner Theil des Natriumchlorids zersetzt. Will man eine möglichst quantitative Umsetzung des angewendeten Kochsalzes, so muss die Concentration und das Verhältniss der beiden Stoffe zu einander sehr sorgfältig gewählt werden.

In der Praxis ist es nun wohl durchweg der Fall, dass eine möglichst starke Ausnutzung des Kochsalzes gewünscht wird, nur zuweilen ist eine Einschränkung dieses Bestrebens geboten, so z. B. durch die Rücksichtnahme auf die Zeitdauer der Carbonisation, Ammoniakverluste u. dgl., wobei jedoch immer der jeweilige Salzpreis in Betracht kommt.

Was nun die Umsetzung selbst betrifft, so ist eine vollständige Ausfällung des Natriums als Bicarbonat nicht möglich, wenigstens nicht aus wässriger Lösung. Wie

weit in der Lösung selbst die Umsetzung in Natriumbicarbonat vor sich geht, ist schwer zu sagen. Nach einer Mittheilung bei Lunge¹⁾ hat Solvay zwar behauptet, dass er alles Kochsalz umsetze, indess bemerkt Lunge dazu, dass alle Anderen dem widersprechen. Ich kann dieser letzteren Ansicht nur beitreten; es ist mir nie gelungen, eine vollständige Ausfällung zu erreichen. Obwohl ich eine Menge der verschiedensten Versuche angestellt habe, konnte ich eine höhere Ausfällung als $\frac{4}{5}$ des Natriums nicht erzielen. Ob das nach vollendeter Carbonisation in der Lösung noch verbleibende Alkalibicarbonat als Ammonium- oder Natriumverbindung vorhanden ist, der Nachweis dürfte schwer zu erbringen sein. Ich nehme das Erstere an, da in der Lösung das Natrium als stärkere Basis auch mit der stärkeren Säure verbunden sein wird.

Hinsichtlich der Höhe der Ausfällung bemerke ich, dass dieselbe hauptsächlich bedingt wird durch das Verhältniss von Ammoniak und Kochsalz zu einander, nebenbei kommt noch die Temperatur in Betracht. Inwieweit der Druck, unter welchem die Umsetzung vor sich geht, von Einfluss auf die Ausfällung ist, diese Frage will ich vorläufig ausser Acht lassen, mir scheint dieser Einfluss nur ganz unbedeutend.

Zunächst ist es von Wichtigkeit, auf die anfänglich herzustellenden ammoniakalischen Chlornatriumlösungen einzugehen. In 1 l concentrirter Kochsalzlösung sind bekanntlich bei 15° 317,8 g Chlornatrium enthalten; diese Löslichkeit wird aber durch die Gegenwart von Ammoniak beeinträchtigt. Um den Einfluss des letzteren darzustellen, habe ich aus verschiedenen Bestimmungen eine Tabelle berechnet, welche ich hier einfüge. Ich bemerke dazu, dass dieselbe zwar nicht auf wissenschaftliche Genauigkeit Anspruch machen kann, da mir zur Durchführung derartiger genauer Bestimmungen die Zeit mangelte, indess wird man immerhin ein klares Bild über den Einfluss des Ammoniaks auf die Löslichkeit des Chlornatriums erhalten.

NH ₃ Proc. *)	Na Cl Proc.	NH ₃ Proc.	Na Cl Proc.
3,5	29,5	8,0	26,8
4,0	29,2	8,5	26,4
4,5	28,9	9,0	26,1
5,0	28,6	9,5	25,7
5,5	28,3	10,0	25,4
6,0	28,0	10,5	25,1
6,5	27,7	11,0	24,8
7,0	27,4	11,5	24,4
7,5	27,1	12,0	24,1

¹⁾ Lunge, Handbuch der Soda-Industrie S. 669.

*) Die Procente in dieser und auch in den fol-

Die Lösungen, auf welche sich diese Tabelle bezieht, sind solche, die mit Chlornatrium völlig gesättigt sind, also davon so viel enthalten, wie der Ammoniakgehalt der Lösung zulässt. Es ist bei diesen gesättigten Lösungen nur eine einzige möglich, in der das molekulare Verhältniss von Ammoniak und Natriumchlorid wie 1 : 1 ist; dieselbe hat einen Gehalt von 7,8 Proc. Ammoniak und 26,8 Proc. Chlornatrium. Diejenigen Lösungen, in denen die Menge des Ammoniaks mehr als 7,8 Proc. beträgt, enthalten dasselbe im molekularen Überschuss zum Kochsalz, anderenfalls ist letzteres in grösserer Menge vorhanden. Dies gilt, wie gesagt, nur für gesättigte Lösungen; man kann natürlich noch ausserdem ammoniakalische Chlornatriumlösungen mit molekularem Verhältnisse von Ammoniak und Kochsalz wie 1 : 1 herstellen, dieselben haben dann aber nicht den Gehalt an Kochsalz, den sie bei ihrem Ammoniakgehalt aufnehmen können, es sind das also verdünnte Lösungen.

Wir haben nach obigen Betrachtungen zwei Reihen von ammoniakalischen Kochsalzlösungen, nämlich:

1. Concentrirte Lösungen, das sind solche, die so viel Kochsalz enthalten, als beim vorhandenen Ammoniakgehalt aufgenommen wird.

2. Verdünnte Lösungen, die weniger Kochsalz enthalten, als sie bei ihrem Ammoniakgehalt zu lösen vermögen.

Da in jeder der beiden Reihen eine Menge Abstufungen möglich sind, so ist ersichtlich, dass der Ammoniaksodatechniker unter einer Unzahl Lösungen zu wählen hat. Um die richtigste Lösung für die gegebenen Verhältnisse auszusuchen, ist es nöthig, den Einfluss der verschiedenen Concentrationen auf die Ausfällung des Bicarbonates festzustellen.

Aus der grossen Menge von Versuchen, welche ich zu diesem Zweck angestellt habe, führe ich weiter unten einige an. Dieselben könnten leicht vermehrt werden, doch denke ich, dass sie genügen werden, um den Einfluss der verschiedenen Concentrationen zu veranschaulichen.

Die Versuche, deren Resultate die unten folgende Tabelle enthält, sind fast sämtlich doppelt ausgeführt, und es sind dabei stets dieselben Bedingungen eingehalten. Dies ist durchaus nöthig, da man sonst mit Lösungen von ein und derselben Concentration verschiedene Resultate erhalten wird.

genden Tabellen sind als sogenannte Volumprocente zu verstehen; es wird dadurch direct die Gewichtsmenge der Salze etc. in Grammen auf 100 cc angezeigt.

Es muss stets bis zur völligen Erschöpfung carbonisirt und dieselbe Temperatur eingehalten werden, durch letztere wird die Löslichkeit des Bicarbonats beeinflusst. Bei den vorliegenden Versuchen ist die Temperatur ziemlich hoch gehalten (bei 18°), um das Ausfallen von Chlorammonium zu verhüten, dadurch würde bei der von mir gewählten Bestimmung der Umsetzung das Resultat stark beeinflusst sein.

Zu den Versuchen ist jedesmal 0,5 l der ammoniakalischen Kochsalzlösung verwendet, die Carbonisation geschah in Woulff'schen Flaschen, die Kohlensäure wurde aus einem Kipp'schen Apparat entwickelt. Hierbei waren Vorsichtsmassregeln getroffen, dass aus letzterem weder Feuchtigkeit noch Salzsäure in die als Carbonisatoren dienenden Flaschen gelangen konnten, um zu verhüten, dass die Carbonisirflüssigkeit verdünnt wurde bez. dass sich Ammoniumchlorid bildete.

Die Menge des ausgefällten Bicarbonates kann nicht direct bestimmt werden, da dasselbe ganz mit der Mutterlauge durchtränkt ist. Diese müsste vorher entfernt werden, was nur durch Auswaschen möglich ist. Hierbei lässt sich aber nicht vermeiden, dass ein Theil des bereits ausgefällten Bicarbonats wieder in Lösung geht. Ich habe daher zur Feststellung der stattgefundenen Umsetzung den folgenden Weg gewählt.

10 cc der vom Bicarbonat abfiltrirten Flüssigkeit wurden in der Platinschale eingedampft, bei 105° getrocknet und gewogen, hierauf geglüht und wieder gewogen. Ich erhielt auf diese Weise bei der ersten Wägung die Gesamtmenge an Salzen, bei der zweiten den Gehalt an Chlornatrium, die

enthaltene Bestimmungen sind doppelt ausgeführt, die Zahlen stellen das Mittel dar.

Jedes Molekül des gefundenen Chlorammoniums entspricht einem Molekül Kochsalz, welches in Natriumbicarbonat umgewandelt ist; es kann darnach also die Menge des ausgefällten Bicarbonats leicht berechnet werden.

Aus dem Verhältniss des direct gefundenen Chlornatriums zu der dem gefundenen Chlorammonium äquivalenten Menge Chlornatrium plus direct gefundenes Chlornatrium wird dann die Grösse der Umsetzung berechnet, also z. B.

$$\begin{aligned} \text{Gefunden direct} &= \begin{cases} 16,1 \text{ Proc. NH}_4\text{Cl} \\ 10,2 \text{ - NaCl} \end{cases} \\ 16,1 \text{ NH}_4\text{Cl} &= 17,5 \text{ Proc. NaCl} \\ &+ 10,2 \text{ - - - direct gefunden} \\ &\underline{27,7 \text{ Proc. NaCl}} \\ 17,5 : 27,7 &= x : 100. \\ x &= 63,1. \end{aligned}$$

Es sind also 63,1 Proc. des ursprünglich angewendeten Chlornatriums als Bicarbonat ausgefällt.

Bei einigen Versuchen ist auch das Bicarbonat ausgewaschen und gewogen; die Resultate sind nicht ganz zuverlässig, da das Auswaschen in diesem Falle eine Operation ist, welche sich nicht so gleichmässig ausführen lässt, dass nicht grössere Differenzen vorkommen. Ich bin übrigens noch mit weiteren Bestimmungen in dieser Richtung beschäftigt, die ich unter besonderen Vorsichtsmassregeln ausführe; auf diesen Punkt werde ich später noch zurückkommen. Das gefundene Bicarbonat ist in der folgenden Tabelle als Natriumcarbonat von 100 Proc. berechnet aufgeführt.

Concentrirte Lösungen.

Ursprüngliche Lösung				Carbonisirte Lösung					
Nr.	° B.	NH ₃ Proc.	Na Cl Proc.	° B.	NH ₃ Proc.	Na Cl Proc.	NH ₄ Cl Proc.	Grad der Um- setzung	Na ₂ CO ₃ Grammen i. Liter
1	22,4	3,4	29,6	21,4	0,6	20,1	9,1	33,1	90,0
2	21,0	4,5	29,1	20,2	1,0	17,9	10,8	40,0	—
3	20,8	4,9	28,6	—	—	14,8	14,9	52,3	—
4	19,1	5,9	27,9	—	—	11,0	16,8	62,5	—
5	19,0	6,1	27,6	17,2	0,7	11,0	16,4	62,0	—
6	19,0	6,3	27,4	17,1	1,2	10,9	16,4	62,5	138
7	18,9	6,6	27,3	—	1,3	10,2	16,1	63,1	146
8	18,7	6,8	27,4	—	—	9,9	19,0	67,6	156
9	18,4	7,2	27,2	—	1,3	9,3	17,9	67,8	154
10	17,4	8,9	25,8	—	1,3	7,4	18,8	73,6	168
11	14,4	11,5	24,3	—	—	7,3	18,5	73,6	145
12	13,4	13,2	23,5	—	2,9	9,5	14,2	62,0	132

Differenz zwischen den beiden Wägungen ist Chlorammonium. Die so gefundenen Resultate sind, wie ich mich durch mehrfache Controlbestimmungen überzeugt habe, vollständig genau; sämmtliche in der Tabelle

In vorstehender Tabelle ist der Gehalt der carbonisirten Lösungen an NH₃ wie auch das specif. Gew. nicht immer angegeben; diese beiden Angaben sind ja auch für die Beurtheilung nicht von Belang. Bei hohem Am-

moniakgehalt der ursprünglichen Lösung ist in der carbonisirten Lösung immer verhält-

gen über und führe davon nur die 3 folgenden Versuche an.

Verdünnte Lösungen.

Ursprüngliche Lösung				Carbonisirte Lösung					
N.	° B.	NH ₃	Na Cl	° B.	NH ₃	Na Cl	NH ₄ Cl	Grad der Um- setzung	Na ₂ CO ₃ Grammen i Liter
4	15,8	5,9	22,9	—	—	7,4	15,2	69,1	—
8	13,6	6,8	20,5	—	—	5,9	14,7	70,3	—
9	14,8	7,2	22,6	—	—	6,9	15,3	70,5	—

nismässig viel Alkalicarbonat bez. Bicarbonat vorhanden.

Die Tabelle bedarf keiner weiteren Erläuterung, der Einfluss der verschiedenen Mengen von Ammoniak und Kochsalz ist deutlich zu ersehen. Natürlich sind die gefundenen Resultate nicht direct auf die Praxis übertragbar, da die Bedingungen, unter denen sich der Process im Grossen vollzieht, ganz andere sind als bei Versuchen im Kleinen, indessen wird der richtige Weg doch deutlich angezeigt. Lösungen mit sehr hohem oder niedrigem Ammoniakgehalt können nicht in Betracht kommen. Bei niedrigem Ammoniakgehalt vollzieht sich zwar die Carbonisation sehr schnell, man kann häufigere Fällungen in den Absorptionsapparaten vornehmen, die Ausbeute ist jedoch gering, es geht viel Salz verloren, und man hat verhältnissmässig grosse Flüssigkeitsmengen zu destilliren.

Bei Anwendung eines hohen Ammoniakgehaltes hat man den Vortheil, dass die Ausbeute grösser und der Salzverlust geringer ist, gegenüber steht der Mehrverbrauch an Ammoniak, die Carbonisation dauert länger und der Betrieb ist schwieriger, da durch mitgerissenes Ammoniumcarbonat bez. -bicarbonat leicht Verstopfungen in den Rohrleitungen eintreten. Es wird daher immer Sache des Praktikers sein, für seine örtlichen Verhältnisse unter Berücksichtigung der Preise von Kochsalz, Ammoniak, Kohlen u. dgl. die richtigste Concentration auszuwählen, eine allgemeine Norm lässt sich nicht aufstellen.

Ich will hier nur erwähnen, dass die Grenze für die in der Praxis angewendeten Lösungen bei den No. 3 bis 9 der Tabelle liegen; Lösungen wie die No. 6 und 7 dürften für viele Verhältnisse die richtigsten sein.

Wie schon bemerkt, fallen die Resultate in der Praxis nicht so aus wie im Kleinen. Namentlich ist eine so starke Carbonisation, wie bei verschiedenen Proben in der Tabelle angegeben ist, im Betriebe nicht immer zu erreichen.

Ich gehe nun zu den verdünnten Lösun-

Hinsichtlich ihres Ammoniakgehalts entsprechen die 3 angeführten Lösungen den correspondirenden Nummern in der Tabelle B, es kann also der Einfluss des Salzgehalts durch directen Vergleich gefunden werden. Wir sehen, dass der Grad der Umsetzung ein etwas höherer ist, als bei den concentrirten Lösungen; dieser Vortheil wird aber aufgewogen durch die weit schwierigere Carbonisation bei verdünnten Lösungen, ferner ist die Ausbeute geringer. Dadurch wird an Kohlen, Arbeitskosten u. dgl. mehr verbraucht, als die Ersparniss an Salz beträgt. In der Praxis werden, so viel mir bekannt geworden ist, verdünnte Lösungen nicht angewandt.

Die höchste aus obigen Tabellen ersichtliche Umsetzung des Salzes beträgt demnach 73,6 Proc., in der Praxis wird dieser Grad wohl selten erreicht. Diese Umsetzung bedeutet, wie schon erwähnt, die Menge des dem ausgefällten Bicarbonat äquivalenten Chlornatriums. Es ist ja möglich, dass ausserdem sich noch in der Lösung Natriumbicarbonat gebildet hat, welches nicht mit ausgefallen ist. Dieses würde ich bei der von mir angewendeten Bestimmungsmethode nicht gefunden haben. Die wirkliche Umsetzung kann also höher gewesen sein, als in der Tabelle angegeben ist. Übrigens ist die Entscheidung dieser Frage für die Praxis ziemlich gleichgiltig.

Es ist selbstverständlich nicht möglich, eine dem umgesetzten Chlornatrium entsprechende Menge Natriumbicarbonat zu gewinnen. Das ausgefällte Bicarbonat muss von der Mutterlauge durch Auswaschen befreit werden, wobei stets Bicarbonat in Lösung geht. Der auf diese Weise eintretende Verlust ist in der Praxis sehr verschieden, je nach Art des Betriebes. Bei Versuchen im Kleinen fand ich einen Verlust von nur 5 Proc. des Salzes (procentisch berechnet auf das erhaltene Natriumcarbonat), in der Praxis gelingt es indess nicht, beim Auswaschen mit so geringem Verlust zu arbeiten, derselbe wird immer 10 Proc. und mehr betragen.

Der starke Verlust an Kochsalz ist ent-

schieden als ein Hauptfehler des Ammoniaksodaprocesses anzusehen. Derselbe macht sich namentlich fühlbar bei denjenigen Fabriken, welche ihr Salz von weither beziehen müssen, während die auf dem Salz stehenden Betriebe weniger betroffen werden; indess ist der Verlust für diese immerhin gross genug.

Man kann rechnen, dass in der Praxis zu 100 k Soda von 97 bis 99 Proc. mindestens 200 k Salz verbraucht werden. Die Theorie verlangt nur 110 k Natriumchlorid, also unter Berücksichtigung der Unreinheiten des gewöhnlichen Salzes etwa 115 k. Der genannte Verbrauch von 200 k ist übrigens sehr niedrig gegriffen, für gewöhnlich kann man 220 k rechnen, und es gibt auch Fabriken, die noch mehr gebrauchen. Das liegt indess an der Art des Betriebes, die Zahl 220 kann überall leicht erreicht werden. Nach Obigem ist also ein Verlust von 100 k Salz als durchschnittlich anzunehmen.

Da dieser Verlust für Fabriken, welche hohe Fracht auf Salz zu tragen haben, immerhin etwa 1,20 M. auf 100 k Soda beträgt, so ist es von hohem Werthe, Verfahren aufzufinden, welche ohne zu grosse Schwierigkeiten eine Ersparniss an Salz ermöglichen. Man kann hierzu zwei Wege einschlagen, indem man einerseits den Verbrauch an Salz direct einzuschränken, andererseits dasselbe aus der abfallenden Lösung wiederzugewinnen sucht. Dies letztere Verfahren ist, wenn man nicht zugleich auch sonstige Zwecke verfolgt, entschieden zu theuer; es muss daher der andere Weg betreten werden, nämlich durch besondere Concentration die Ausfällung des Natriumbicarbonats zu vermehren.

Nach Günsburg²⁾ soll man darauf hinarbeiten, eine möglichst gesättigte Salmiaklösung zu erhalten, welche dann ein möglichstes Minimum von Natriumverbindungen enthalten wird. Er empfiehlt eine Lösung, in der bei gewöhnlicher Temperatur auf 58,5 Th. Kochsalz 18,72 Th. Ammoniak enthalten sind; es entspricht das einem Verhältniss von etwas mehr als 1 Äqu. NH_3 : 1 Äqu. Na Cl . Nimmt man eine an Salz concentrirte Lösung in diesen Verhältnissen, so würde dieselbe enthalten müssen im Liter 261 g Na Cl und 83 g NH_3 .

Der Gedanke, dass man stets auf eine an Salzen möglichst gesättigte Lösung hinarbeiten müsse, um dadurch das Bicarbonat möglichst unlöslich zu machen, ist unzweifelhaft richtig; dieses Ziel wird aber mit der von Günsburg vorgeschlagenen Lösung nicht

erreicht. Ich habe eine derartige Lösung hergestellt und carbonisirt, dabei aber gefunden, dass dieselbe nach der Carbonisation noch Kochsalz zu lösen vermochte, also keine an Salzen concentrirte Lösung darstellte. Dies führte mich zu weiteren Versuchen, deren Ergebniss ich in Folgendem wiedergeben will.

Concentrirte ammoniakalische Chlornatriumlösungen, welche kein Salz mehr zu lösen vermögen, sind nach beendeter Carbonisation (bez. schon in einem gewissen Stande derselben) wieder im Stande, mehr oder weniger grosse Mengen davon aufzunehmen. Die Bedingungen, unter denen die Lösung des Kochsalzes erfolgt, sind nach der Carbonisation ganz verändert, die vorher vorhandenen Salze sind in andere Verbindungen umgewandelt. An Stelle des Kochsalzes und Ammoniaks ist Chlorammonium und kohlensaures bez. doppeltkohlensaures Ammoniak getreten, ein grosser Theil des Natriums bez. des Ammoniaks ist als Bicarbonat ausgefällt. Ich habe gefunden, dass eine fertig carbonisirte Lösung stets noch eine gewisse Menge Kochsalz löst; die Lösung tritt aber auch schon vor beendeter Carbonisation ein, wie es scheint schon sofort nach erfolgter Bildung von Ammoniumchlorid und Ausfällung von Natriumbicarbonat.

Behandelt man eine carbonisirte Lösung, welche noch viel Ammonbicarbonat enthält, mit Chlornatrium, so tritt bei geeigneter Temperatur direct eine Abscheidung von Natriumbicarbonat ein. In die Lösung eingehängte Salzstücke werden in ganz kurzer Zeit mit Natriumbicarbonat incrustirt. Dieser Vorgang gibt einen werthvollen Fingerzeig, in welcher Weise eine höhere Ausbeute zu erhalten ist.

Es ist nicht möglich, eine ammoniakalische Kochsalzlösung von vornherein so stark mit Salz zu sättigen, dass nach Schluss der Carbonisation eine an Salzen gesättigte Lösung vorhanden ist; letzteres ist aber zu einer möglichst vollständigen Ausfällung des Bicarbonats nöthig. Der gewünschte Zweck lässt sich jedoch erreichen, wenn man der zu carbonisirenden Lösung von Anfang an einen Überschuss an Ammoniak gibt (im Verhältniss zum Kochsalz) und eine diesem Überschuss entsprechende Menge Chlornatrium in festem Zustande während der Carbonisation der Lösung zusetzt. Bei fortschreitender Behandlung mit Kohlensäure löst sich dann in dem Maasse, wie sich Natriumbicarbonat ausscheidet, Kochsalz in der Flüssigkeit auf, es wird eine immerwährende Concentration an Salzen bewirkt, wo-

²⁾ Lunge, Handbuch der Soda-Industrie S. 669.

durch die möglichste Unlöslichkeit des Natriumbicarbonates erreicht werden muss. Die Versuche, welche ich in dieser Richtung anstellte, haben auch ein der Theorie entsprechendes Resultat ergeben; es ist mir gelungen, eine Umsetzung von etwa 80 Proc. des angewendeten Kochsalzes zu erzielen. Hinzu tritt hierbei noch der Vortheil, dass die Carbonisation, welche bei dem gewöhnlichen Verfahren mit zunehmender Ausfällung des Bicarbonates immer langsamer vor sich geht, in einer stets concentrirt bleibenden Lösung viel leichter und schneller sich vollzieht, die Kohlensäure wird besser verworthe. Ferner gibt jede Fällung eine höhere Ausbeute, da durch die stärkere Concentration eine weit grössere Menge Salz in Lösung geht und von dieser grösseren Menge ein höherer Procentsatz zersetzt wird. Hierdurch werden die Apparate, die Maschinenkraft, wie überhaupt die ganze Anlage besser ausgenutzt, auch sind die zu destillirenden Flüssigkeitsmengen kleiner.

Die Anwendung des Verfahrens ist in der Praxis leicht und ohne grössere Anlagekosten auszuführen. Eine einfache Vorrichtung, welche die leichte Einführung des Salzes in die Carbonisatoren gestattet, findet sich abgebildet im Jahresb. 1886 S. *281.

Über die Versuche, welche ich behufs Feststellung der passendsten Concentration der zu dem geschilderten Verfahren angewendeten Lösungen ausgeführt habe, werde ich später berichten.

Bei meinen weiteren Arbeiten über den Ammoniak sodaprocess ist es mir gelungen, noch ein anderes Verfahren aufzufinden, durch welches es ermöglicht wird, den Salzverlust auf ein Minimum zu beschränken.

Ich hatte unter Anderem auch einen Versuch angestellt, indem ich eine vom Bicarbonat abfiltrirte Lösung mit Salz sättigte und dann Ammoniakgas hineinleitete. Die so hergestellte Flüssigkeit carbonisirte ich zum zweiten Mal, um festzustellen, wie weit durch diese doppelte Behandlung die Umsetzung gebracht werden konnte. Es entstand hierbei, als ungefähr sämtliches Ammoniak in einfaches Carbonat verwandelt war, ein auffallend grosser Niederschlag von Ammonchlorid. In der abfiltrirten Flüssigkeit, welche vorher eine grössere Menge Salmiak als Kochsalz enthalten hatte, war jetzt das umgekehrte Verhältniss eingetreten. Die Fortführung der Carbonisation in der vom Ammonchlorid getrennten Flüssigkeit ergab dann die Ausfällung von Natriumcarbonat. Weitere Versuche zeigten mir, dass sich auf diese Erscheinung ein Verfahren gründen lässt, welches die stetige

Regenerirung der im Ammoniak sodaprocess abfallenden Salmiak-Kochsalzlaugen gestattet, so dass dieselben stets von Neuem in den Betrieb eingeführt werden können.

Leitet man nämlich Ammoncarbonat in Gasform resp. Ammoniak und Kohlensäure in die vom Bicarbonat abfiltrirten Endlaugen und bringt zugleich festes Kochsalz mit denselben in Berührung, wobei die Temperatur am besten etwas hoch gehalten wird, so scheidet sich nach der Abkühlung Chlorammonium in grosser Menge aus, während Ammoncarbonat und Kochsalz in Lösung bleiben. Die so erhaltene Flüssigkeit ist nach der Trennung vom ausgeschiedenen Salmiak direct wieder zur Carbonisation fertig, wie aus folgendem Beispiel ersichtlich ist.

Die Endlauge von der Carbonisation enthielt:

9,4 Proc. NaCl
19,8 - NH_4Cl .

Dieselbe Lauge ergab nach der Behandlung mit NaCl und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:

23,1 Proc. NaCl
5,9 - NH_4Cl
18,5 - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Wie man sieht, ist die Zusammensetzung dieser Lösung derart, dass sie ohne Weiteres in den Process wieder eingeführt werden kann.

Für heute beschränke ich mich hinsichtlich des letzteren Verfahrens (Jahresb. 1886 S. 280; Chemzg. 1886 S. 1585) auf diese kurze Mittheilung; ich werde die Resultate meiner näheren Versuche über die dem Verfahren zu Grunde liegenden Reactionen in einer späteren Abhandlung an dieser Stelle mittheilen.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln.

Von

W. Mielcke.

In den Laboratorien der landwirthschaftlichen Versuchsstationen ist das Berechnen des Phosphorsäuregehaltes der Düngemittel aus dem gewogenen Magnesiumpyrophosphat eine ständige und ziemlich zeitraubende Arbeit. Ich fertigte daher in letzter Zeit eine Tabelle dafür an, welche seitdem im Laboratorium der chem. Versuchsstation zu Bonn im Gebrauche, und deren Bekanntgabe vielleicht in weiteren Kreisen erwünscht ist. Zur Berechnung ist der hier übliche Factor 128 für 0,5 g angewandter Substanz zu Grunde gelegt.