

verdünntem alkoholischen Kali auf dem Wasserbade verseift, die erhaltene Kaliseife vom Alkohol befreit und in 1 l Wasser gelöst. Diese Lösung, welche stark alkalisch sein muss, wird nun mit 1 l einer 5 proc. Lösung von Kaliumpermanganat langsam und unter Umrühren vermischt. Nach etwa 1/2 bis 1 Stunde filtrirt man vom gebildeten Manganhyperoxydhydrat ab, säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an und filtrirt abermals von dem gebildeten Niederschlag ab. Das nun erhaltene Filtrat wird mit Ätzkali neutralisiert und auf etwa 300 cc eingedampft, und wieder mit Schwefelsäure angesäuert, wobei abermals ein Niederschlag entsteht.

Die saure Flüssigkeit wird nun, ohne den Niederschlag zu entfernen, mit Äther geschüttelt. Löst sich der Niederschlag vollständig in Äther auf, so bestand er nur aus Azelainsäure $C_9H_{16}O_4$ und das Olein ist in diesem Falle frei von Leinölsäure.

Löst sich aber der Niederschlag nicht in Äther auf, so kann man schon mit grosser Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein von Leinölsäure schliessen. Um ganz sicher zu gehen, wird der in Äther unlösliche Niederschlag abfiltrirt, einigemale aus Wasser oder Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkristallisiert und, nachdem er lufttrocken geworden, sein Schmelzpunkt bestimmt. Liegt derselbe über 160° , so ist die Leinölsäure zweifellos nachgewiesen.

Hat man eine grössere Menge des über 160° schmelzenden Oxydationsproductes erhalten, so kann man zur weiteren Controle dessen Säurezahl bestimmen. Dieselbe darf 150 nicht übersteigen, da die Säurezahl der Hexaoxystearinsäuren, welche in diesem Oxydationsproduct enthalten sind, 147,3 beträgt.

Laboratorium der chem. Fabrik H. Trommsdorff, Erfurt.

Darstellung von Schwefelnatrium.

Von

J. V. Esop.

Das Schwefelnatrium kann hauptsächlich nach zweierlei Verfahren im Grossbetriebe dargestellt werden: entweder durch Umsetzung, oder durch Reduction des Natriumsulfates. Für den ersten Process, der sich in der Praxis später Eingang verschaffte, nahmen der Verein chemischer Fabriken in Mannheim und der Österreichische Verein für chemische und metallurgische Producte

Aussig an der Elbe Patente (Jahresb. 1884 S. 1151).

Ein anderer Umsetzungsprocess wäre die Überführung des Natronsulfates mittels Schwefelbaryum in Schwefelnatrium und Baryumsulfat. Es wäre praktisch nur in Blancfix-Fabriken durchzuführen.

Schwefelbaryum ist sehr billig in einem gewöhnlichen Sodaschmelzofen mit Handbetrieb durch Reduction gemahlenen Schwer- spathes herzustellen und gibt Schmelzen mit 42 bis 45 Proc. Ba S.

Dasselbe lässt sich sehr gut auslaugen und gibt Lösungen von gelblicher Farbe. Um diese mit Natronsulfatlauge zu fällen, wird das rohe, im Kollergange gemahlene schwefelsaure Natron aufgelöst und mit Kalkmilch von jedwedem schweren Metalle befreit.

Bei vorsichtiger Fällung ergibt sich ein weisser Niederschlag von Blancfix, während in der Lösung Schwefelnatrium verbleibt.

Es ist mir nicht bekannt, ob dieses Verfahren praktische Anwendung gefunden hat, jedenfalls verdient es aber Berücksichtigung.

Die Gewinnung des Schwefelnatriums durch Reduction von rohem Natriumsulfat hat sehr viel Ähnlichkeit mit der Darstellung von Leblancsoda. Das rohe Natriumsulfat wird auf einem Kollergang in grobes Pulver verwandelt und lässt sich dann sehr leicht mit Staubkohle reduciren. Theoretisch wären auf 1 Mol. Sulfat 4 At. Kohlenstoff nötig:

$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO$ oder 142 Th. Na_2SO_4 und 48 Th. Kohlenstoff geben 78 Th. Na_2S . Vortheilhafter ist es auf 150 k Sulfat 100 k Staubkohle zu nehmen.

Der Schmelzofen ist etwa 6 m lang, 2 m breit und 1,7 m hoch, innen mit gutem feuerfesten Materiale ausgemauert und in drei Theile der Länge nach eingeteilt. Der eigentliche Feuerraum hat flachen Rost von etwa 85 cm Länge und eben solcher Breite, von wo die Flamme über die Feuerbrücke in den eigentlichen Schmelzraum gelangt. Die dritte Abtheilung, welche von der zweiten nicht abgegrenzt ist, bildet den Vorwärmerraum. Er dient zum Beschicken des Schmelzofens und zum Vorwärmen der frisch eingefüllten Mischung. In diesem Raum, aus welchem die Flamme ebenfalls über eine Feuerbrücke in den Rauchkanal abzieht, verbleibt die Mischung etwa $1\frac{3}{4}$ Stunden, währenddem in dem Schmelzraume die bereits vorgewärmte Schmelze zur vollständigen Reduction gelangt. Zum Vorwärmen und vollständigen Schmelzen einer Beschickung sind etwa 75 bis 80 k guter Kohle erforderlich. Ist der Schmelzprocess

beendet, so wird die Seitenthür geöffnet und die im Fluss befindliche Masse mittels eiserner Krücke in Kästen von starkem Eisenblech gefüllt. Dieselben müssen gut verschlossen werden, um Oxydation zu vermeiden. Mittels Karren können sie sehr leicht transportirt werden.

Selbstverständlich wird man für die abgehenden heissen Rauchgase des Schmelzofens die Anordnung treffen, selbe noch zu anderweitiger Erwärmung zu benutzen, um sie dann erst in den Rauchkanal zu leiten. Bei Massenproduction würde ein Drehofen verwendet werden können. Einige Versuche ergaben allerdings nicht befriedigende Resultate. Man kann jedoch unter genauer Beobachtung der Mischungs- und Temperaturverhältnisse, der Schmelzdauer und genügenden Umdrehungsgeschwindigkeit der Öfen dieselben günstigen Resultate erzielen, wie sie die Leblancsoda-Industrie zu verzeichnen hat.

Die erhaltene Schmelze wiegt 100 bis 115 k und enthält bis 60 Proc. Schwefelnatrium.

Zur Analyse werden 5 g der gut zerriebenen Durchschnittsprobe in Wasser gelöst und auf 1 l aufgefüllt. Man säuert mit Essigsäure an und titrirt rasch mittels Jodlösung, wobei Stärke als Indicator dient. Soll jeder Cubiccm. 0,001 g Na₂S anzeigen, so ist eine Lösung anzuwenden, welche 3,256 g Jod im Liter enthält. Bei Zehntel-Normal-Jodlösung (12,7 g J im Liter) entspricht 1 cc 0,0039 g Na₂S.

Ihrem äusseren Aussehen nach soll die Schmelze roth, porös, aber nicht zusammengebacken, glasig oder grau sein. Das Sulfat ist genügend reducirt, wenn man mit Chlorbaryum in der frischen Schmelze bei rascherer Reaction nur eine schwache Trübung erhält.

Die abgekühlte Schmelze wird behufs weiterer Verarbeitung aus den Blechkästen ausgeworfen und in Stücke, nicht grösser wie 1 cdc zerklopft. Dieses ist mit grösster Schnelligkeit vorzunehmen, da sich das Schwefelnatrium äusserst leicht oxydirt. Wegen der ätzenden Wirkung ist grösste Vorsicht von Seite der Arbeiter erforderlich. Die zerklopfte Schmelze wird schleunigst in Laugekästen eingeworfen und mit Lauge bedeckt, um Oxydation zu verhüten.

Das Auslaugen geschieht systematisch in Shank'schen Kästen, welche in bekannter Weise verbunden werden.

Bei Verwendung von 5 Kästen sind die Kästen 1, 2, 3, 4 im Auslaugungsstadium, in dem 5. Kasten ist die Schmelze ausgelaugt; sie soll entfernt und eine neue ein-

gelegt werden. Der 4. Kasten ist zuletzt gefüllt worden und enthält die concentrirteste Lauge. Diese Lauge muss in den 5. Kasten auf die neu eingelegte Schmelze gebracht werden und dieselbe vollständig bedecken. Das Auslaugen der Schmelze dauert 24 Stunden. Darauf wird die gelbliche Lauge von 32° B. in den Behälter für starke Laugen abgelassen, um zu den Absitzgefassen oder Kräutelpfannen geleitet zu werden. Aus dem vorhergehenden 4. Kasten geht die Lauge mit 23° B. in den 5. Kasten. Nach Er schöpfen des 4. tritt in dieselbe die Flüssigkeit des 3. Kastens mit 17° B., die des 2. mit 7 bis 10° Bé in No. 3 und die Lauge aus Nr. 1 (mit 1 bis 4° B.) nach No. 4. Ist der Gehalt der Schmelze auf 1 bis 3 Proc. Schwefelnatrium erschöpft, so wird der Kasten entleert und frisch gefüllt. Bei oben angeführter Verarbeitung ist es möglich, jeden zweiten Tag einen Kasten zu entleeren und frisch zu füllen, wobei etwa 6 cbm Lauge von 33° B. erhalten werden. Ungefähr dieselbe Menge muss wieder zum Auswaschen genommen werden. Die Lösungen müssen genügende Temperatur haben, damit sich die Schmelze nach dem Auslaugen leicht entfernen lässt, was bei kalten Laugen nicht zu erreichen ist.

Die Lauge ist gewöhnlich gelb, nur bei einer Concentration unter 10° B. ist sie grünlich.

Die abgelassene concentrirte Lauge wird mittels Strahlgebläse in ein hochstehendes Gefäß gehoben, worin die Klärung erfolgt. Schon nach kurzem Absitzen von etwa einer Stunde kann die klare Flüssigkeit abgezogen werden.

Zur Krystallisation eignen sich am besten flache Pfannen mit grosser Abkühlungsfläche. In etwa 4 bis 5 Tagen bildet sich an der Oberfläche eine mächtige Decke und am Boden und den Wandungen eine Schicht von hellgelben bis braunen Krystallen der Formel Na₂S + 9 aq.

Die Mutterlauge wird wieder mit frischen Laugen von 26 bis 28° B. vermischt und mittels der abgehenden Rauchgase des Schmelzofens auf 31° B. eingeengt. Die vollständig klare Flüssigkeit wird ebenfalls abgezogen und in den obenerwähnten Pfannen einer 4 bis 5 tägigen Krystallisation überlassen.

Die Krystalle lösen sich sehr leicht von den Eisenwandungen und werden, nachdem die Mutterlauge entfernt, mit grossen eisernen Meisseln zerstossen, in der Pfanne selbst auf Haufen zusammengeworfen und die Mutterlauge ablaufen gelassen.

Um sie vollständig versandtfähig abzu-

trocknen, bringt man sie in Schleudern, wodurch sie gleichzeitig ein helleres Aussehen erhalten. Dunklere Krystalle können mit Vortheil durch helle concentrirte Laugen gewaschen werden, was ebenfalls in der Schleuder geschieht.

Aus blosen Mutterlaugen entstehen grünlische Krystalle, aus frischen concentrirten Lösungen bilden sich bräunliche, aus dünnen helle bis weisse Krystalle.

Bei der Concentration der Laugen wird ein Theil des Schwefelnatriums oxydirt; die durch Oxydation gebildeten Salze fallen zu Boden und können wieder zum Schmelzen mit verwendet werden, indem man sie trocken mit Sulfat und Kohle vermischt.

Die daraus erhaltenen Schmelzen haben zumeist ein glasiges Aussehen zum Unterschiede von den reinen Schmelzen. Bei rationeller Verarbeitung aller Rückstände des Schwefelnatriumbetriebes ist daher der Gesamtverbrauch an Reductionskohle bedeutender, als man von einfachen Operationen erwarten könnte. Die Summe der verbrauchten Reductionskohle kommt beinahe jener des Sulfates gleich.

Das im Handel vorkommende sog. „wasserfreie“ Schwefelnatrium wird dadurch gewonnen, dass man Krystalle bei mässigem Feuer im eisernen Kessel schmelzen lässt, die erkaltete Schmelze ohne Krystallwasser zerstösst und rasch in Fässer packt.

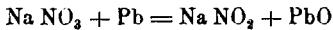
Nachdem es auf diesen Platten erkalte ist, wird es zusammengerollt und zur weiteren Verwendung postenweise abgewogen. Das Blei muss möglichst frei von Zink und Antimon sein.

Als Natronsalpeter wird der sogenannte technisch reine verwendet, wie ihn die Salpeteraffinerien mit 95 bis 96 Proc. garantiren.

Soll es einer genaueren Bestimmung unterzogen werden, so wird Wassergehalt und Unlösliches berücksichtigt. Das salpetersaure Natron wird mittels des Nitrometers für Salpeter (Jahresb. 1881 S. 239) als NaNO_3 bestimmt. Das schwefelsaure Natron wird mittels Chlorbaryum gewichtsanalytisch bestimmt, Chlornatrium durch Titrieren mit Silberlösung.

Das Jod wird nachgewiesen, indem man Jodsäure mit Zink reducirt und das Jod frei macht, was durch Erhitzen der Lösung mit concentrirter Schwefelsäure geschieht. Das frei gewordene Jod wird in verdünnter Lösung mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttet, welcher das Jod in rosarother Farbe erscheinen lässt. Die gewöhnlich vorhandenen Spuren von Sulfat und Chlorid beeinträchtigen die Nitritfabrikation nicht.

Zur Reduction des Natronsalpeters sollten nach der Formel:



auf 207 Th. Blei 85 Th. Natronsalpeter genommen werden, somit auf 100 Th. NaNO_3 , 243 Th. Blei. In der Praxis wird aber stets ein Überschuss von Blei genommen.

In flache, gusseiserne Kessel mit Rührwerk wird zunächst der Natronsalpeter eingetragen. Wenn derselbe bei schwacher Rothglut ruhig schmilzt, werden in kurzen Pausen etwa 250 k Blei zugesetzt. Die Reduction erfolgt sofort. Die dünnen Bleiblätter schmelzen leicht und oxydiren sich zu gelber Bleiglätte. Nach längerer Pause wird der noch nötige Überschuss von Blei zugegeben und etwa $\frac{3}{4}$ Stunden die geschmolzene Masse mittels Rührwerk in Bewegung erhalten, um möglichst hochprozentige Rohschmelze zu gewinnen. Die gelbliche Masse ist breiartig, und selbst ein gutes Rührwerk vermag nicht die Schmelze vollständig gleichmäßig durchzuarbeiten, was besonders von der an den Kesselwandungen anliegenden Schicht gilt. Ein verlässlicher Arbeiter muss in Folge dessen mit einem eisernen Spatel die Kesselfläche fortwährend reinigen, denn durch die geringste Unaufmerksamkeit schmilzt die Kesselwandung durch. Im Allgemeinen ist zu bemerken, dass je rauer die Fläche, um so leichter die breiige Schmelze haftet und an der betreffenden Stelle das Durchschmelzen des Kessels bewirkt,

Darstellung von Nitrit.

Von

J. V. Esop.

Eines der wichtigsten Chemikalien, welche in der Anilinfabrikation Anwendung findet, ist das Natriumnitrit. Obgleich verschiedene Fabriken ihre besonderen Verfahren besitzen, so beruhen diese doch alle auf Reduction des salpetersauren Natrons. Diese wird zumeist mittels Blei vorgenommen und ist die Fabrikation in Folge dessen meist auch mit Fabriken von Bleipräparaten verbunden.

Das Blei muss zum Reductionsprocesse zunächst vorbereitet werden. Dies geschieht in einem gewöhnlichen Schmelzofen, welcher gleichzeitig auch für weitere Verarbeitung der abfallenden Schmelze dient. Das Blei fliesst in einen Kessel von feuerfestem Thone, aus welchem es mittels Schöpfern herausgenommen und auf eiserne Platten in möglichst dünner Schicht gegossen wird.