

anderthalbstündigem Stehen die Entfärbung noch nicht ein; bei der darauf vorgenommenen Titration wurden 8,3 cc Permanganat verbraucht;  $19,8 - 8,3 = 11,5$  cc  $\text{KMnO}_4$ , entsprechen  $11,5 \times 0,009127 = 0,1050$  g Cer, statt der angewandten 0,09177 g.

Ferner ergab eine Cerilösung, welche 0,1714 g  $\text{CeO}_2$  enthält, unter denselben Bedingungen 0,1812 g  $\text{CeO}_2$ .

Als bei einem weiteren Versuch sofort nach dem Zugeben des Wasserstoffsperoxyds der Säurezusatz erfolgte, wurden zwar richtige Ergebnisse erhalten, aber die Entfärbung dauerte etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde.

[Fortsetzung folgt.]

## Über den Einfluss des Salzzusatzes in der Ammoniaksodafabrikation.

Von

Dr. Konrad W. Jurisch.

Herr Ernest Solvay hat im Verein mit seinem Bruder Alfred Solvay, dessen leider zu frühes Hinscheiden wir 1894 beklagen mussten, in seinen Ammoniaksodafabriken eine industrielle Organisation von bewunderungswürdiger Grossartigkeit und Zweckmässigkeit geschaffen. Alle Solvay'schen Fabriken in den wichtigsten Kulturländern sind nationale Fabriken, die durchaus unter heimischer Leitung stehen. Und doch sind sie derart durch ein gemeinsames Interesse verbunden, dass alle Verbesserungen, die in einer Fabrik gemacht werden, sogleich auch allen anderen zu Gute kommen.

Dieser freundliche Verkehr der leitenden Persönlichkeiten mit einander, diese gegenseitigen Mittheilungen und Hilfen, erklären — ganz abgesehen von der Güte des Verfahrens selbst — den glänzenden Aufschwung, den alle diese Fabriken genommen haben.

Trotzdem ist über die Einrichtung und die Betriebsweise der Solvay'schen und der nach seinem System gebauten Fabriken bisher wenig in die Öffentlichkeit gedrungen.

Es sei erlaubt, zur Kenntniss des Verfahrens beizutragen durch Besprechung des Einflusses, den der Salzzusatz in den Solvay'schen Thürmen auf die ganze Fabrikation ausübt.

In dem Maasse, wie durch Einpumpen von Kohlensäure in die ammoniakalische Salzsoole Natriumbicarbonat ausgefällt wird, gewinnt die Mutterlauge die Fähigkeit, wieder festes Kochsalz aufzulösen.

Indem man während der Carbonation<sup>1)</sup> festes Salz zufügt, nimmt die in Lösung ge-

gangene Menge davon an der Reaction theil, und man erhält auf diese Weise innerhalb einer gewissen Zeit und innerhalb desselben Raumes mehr Bicarbonat als ohne Salzzusatz.

Der Salzzusatz während der Carbonation soll zuerst von William Gossage in seinem Engl. Pat. No. 422 von 1854 erwähnt worden sein. Er sagt auf S. 10 der Patentschrift, dass er eine gesättigte Kochsalzlösung anwendet, die er mit festem Ammoniumbicarbonat vermischt; und auf S. 11: oder eine vollgesättigte Lösung von Ammoniumsesquicarbonat oder Ammoniumbicarbonat, die er wörtlich wie folgt behandelt:

„I add common salt to such solution in the proportion of about sixty parts of common salt for each seventeen parts of ammonia contained therein. I also make a further addition of common salt thereto so as to make the total quantity of common salt present in the mixture equal to one third of the total quantity of water contained therein, and I note particularly the quantity of such further addition of common salt.“

Verfasser kann diese dunkle Stelle, welche in Patentstreitigkeiten eine Rolle gespielt hat, nicht als vollgiltigen Beweis dafür anerkennen, dass Gossage während der Carbonation festes Kochsalz zusetzte, um die ammoniakalische Soole, deren Gehalt an Chlornatrium durch das Ausfallen von Bicarbonat verringert wurde, beständig in einer an Chlornatrium gesättigten Form zu erhalten.

Denn: Gossage hat diesen Zweck nicht in deutlichen Worten erwähnt: der von ihm gleichzeitig beschriebene Carbonator war eine rotirende Trommel, die für eine derartige Salzzuführung während der Carbonation ungeeignet war; auch ist eine Vorrichtung dazu nicht angegeben oder beschrieben.

Gossage hat durch den ersten Salzzusatz zu seiner gesättigten Lösung von Ammoniumbicarbonat eine Mischung aus nahezu äquivalenten Mengen von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NaCl}$  hergestellt, in welcher sich bereits durch einfache Umsetzung eine gewisse Menge Natriumbicarbonat bildete<sup>2)</sup>, während die im

bedeutet. In England und Deutschland ist die missbräuchliche Anwendung des Wortes Carbonisation wohl nur dadurch zu erklären, dass in der englischen und deutschen Sprache für den Begriff der Carbonisation noch die anderen Bezeichnungen: act or effect of charring und Verkohlung vorhanden sind. Die französische Sprache unterscheidet die beiden Begriffe: „in Carbonat überführen“ und „in Kohle verwandeln“ so scharf, dass eine Verwechslung der beiden Worte Carbonation und Carbonisation völlig ausgeschlossen ist.

<sup>2)</sup> Diese Reaction hat Herr John Thom bereits mehrere Jahre vor 1838 Herrn Dr. Angus Smith vorgemacht, und zwar in der Höhlung seiner Hand. Vgl. Mond, Chemische Industrie 1886, 9.

<sup>1)</sup> Bei der hier genannten Operation handelt es sich darum, Chlornatrium in Natriumbicarbonat und schliesslich in Carbonat überzuführen. Sie wird daher richtig als Carbonation bezeichnet, und nicht als Carbonisation, welches Wort Verkohlen

Kochsalz enthaltenen Kalk- und Magnesia-salze u. s. w. ungelöst blieben.

Deshalb konnte die Mischung noch etwas mehr Kochsalz auflösen. Hierzu diente der zweite Salzzusatz. Nach diesem begann die eigentliche Operation in der Trommel: nämlich die Einführung von Ammoniakgas, wodurch sich ein Theil des Natriumbicarbonats wieder auflöste, und das Einpumpen von Kohlensäuregas, wodurch erst diese Operation als Carbonatation gekennzeichnet wurde. Und diese wurde ohne weiteren Kochsalzzusatz zu Ende geführt.

Man kann aber auch die Ansicht verfechten, dass die Carbonatation — nämlich die Ausfällung des Bicarbonats — schon mit dem ersten Salzzusatz begonnen hatte; — dann hätte der zweite Salzzusatz allerdings während der Carbonatation stattgefunden. Jedenfalls kann diese Stelle bei Gossage verschieden aufgefasst werden.

Ernest Solvay dagegen beschreibt Zweck und Ausführung des Salzzusatzes in seiner französischen Patentschrift No. 111842 vom 8. März 1876 (T. XVIII, 2) und in seiner englischen Patentschrift No. 1904 vom 5. Mai 1876, Seite 12, dem Sinne nach gleichlautend wie folgt:

„Ich habe bemerkt, dass ammoniakalische Soole, welche mit Chlornatrium völlig gesättigt ist, sobald sie mehr oder weniger Kohlensäure aufgenommen hat, dadurch befähigt wird, noch mehr festes Salz aufzulösen.

„Aus dieser Thatsache ziehe ich den Vortheil, aus derselben Laugenmenge eine grössere Ausbeute an Natriumbicarbonat zu gewinnen, indem ich in den oberen Theil der Colonne mit der Salzsoole, welche zur Zurückhaltung des fortgeführten Ammoniaks dienen soll, Kochsalz in Suspension, oder selbst festes Sudsalz mittels eines geeigneten Vertheilers einführe.

„Das in die Colonne eingeführte Salz löst sich dank der Wirkung der eingepumpten Kohlensäure auf, ehe es bis nach unten gelangt, und nimmt daher an der Reaction Theil.“

Dieser Satz fehlt in der entsprechenden deutschen Patentschrift No. 1733 vom 27. November 1877, in welcher die Inhalte der englischen Patente No. 999 v. 8. März 1876, No. 1904 v. 5. Mai 1876 und No. 2143 vom 20. Mai 1876 und des angeführten französischen Patents zusammengefasst sind.

Die Ursache des Fehlens dieses Satzes und der Verspätung der Patentertheilung ist in dem Vorgange des oben angeführten Patents von Gossage zu suchen.

Dagegen enthalten alle drei Patentschriften dem Sinne nach gleichlautend die Beschreibung des Salzzusatzes zur ammoniakalischen Soole, ehe sie der Carbonatation unterworfen wird.

Aus gesättigter Salzsoole werden während der Bereitung der ammoniakalischen Soole

die Kalk- und Magnesiasalze, Eisenoxyd und Thonerde ausgefällt. Dadurch wird sie etwas verdünnt und befähigt, neues Salz aufzulösen. Deshalb setzt Solvay auch der ammoniakalischen Soole unter Umständen noch festes Salz zu.

Nach Ansicht des Verfassers könnte auch dieser Salzzusatz demjenigen von Gossage entsprechen, und vielleicht mit mehr Recht, als der Salzzusatz in den Carbonatoren. Die Streitfrage ist dadurch erledigt, dass alle angeführten Patente abgelaufen, oder, wie das deutsche, vor Ablauf am 6. Juli 1891, gelöscht worden sind.

Eine süddeutsche Fabrik, welche aber nicht nach Solvay's System gebaut ist, und welche nicht völlig gesättigte Soole verarbeitete, versuchte 1881 den zuletzt erwähnten Salzzusatz zur ammoniakalischen Soole, ehe sie zur Carbonatation gelangte, und hatte gutes Resultat damit. So gern sie dies Verfahren weiter befolgt hätte, verzichtete sie doch darauf, um das Solvay'sche Patent nicht zu verletzen. Die Carbonatoren waren für Salzzusatz nicht eingerichtet.

Der Salzzusatz an den Solvay'schen Carbonatoren geschieht übrigens nicht von oben her, wo sich schmutziger, schaumiger Schlamm ansammelt, sondern mehr nahe der Mitte der Colonne.

Wir wollen jetzt den Einfluss dieses Salzzusatzes auf die Ergebnisse der einzelnen Operationen an Beispielen nachweisen.

Zu den Titirungen benutzt man eine Zehntelnormal-Silberlösung, welche 17 g AgNO<sub>3</sub> im Liter enthält; 1 cc = 0,00355 g Cl; eine Halbnormal-Schwefelsäurelösung mit 40 g SO<sub>3</sub> im Liter; 1 cc = 0,040 g SO<sub>3</sub>; und eine Normal-Ätznatronlösung mit 40 g NaOH im Liter; 1 cc = 0,040 g Na OH.

#### 1. Einfluss auf die Carbonatation.

Ein Muster der carbonatirten Lauge soll sich rasch absetzen und nach einer halben Stunde in einem cylindrischen Gefäss einen Bodensatz von Bicarbonat von  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{3}$  der Höhe der Flüssigkeit ergeben. Das Bicarbonat soll rein weiss erscheinen, die darüber stehende Mutterlauge kann farblos sein, oder eine schwach gelbliche Färbung zeigen.

Arbeitet man ohne Salzzusatz in den Thürmen, so erfordert 1 cc der abgesetzten Lauge

wenigstens 42,0 cc Silberlösung  
höchstens 49,0 cc  
im Mittel 47,8 cc Silberlösung.

Arbeitet man aber mit Salzzusatz, so erfordert 1 cc Mutterlauge ungefähr 10 cc Silberlösung mehr, wie aus folgenden Angaben erhellt.

In einer englischen Fabrik wurde am 24. Juli 1880 aus 16 Bestimmungen gefunden:

niedrigste Zahl 56,0 cc Silberlösung  
höchste Zahl 59,2 cc - -

im Mittel 57,8 cc Silberlösung.

In einer österreichischen Fabrik vom 4. bis 8. Mai 1885:

niedrigste Zahl 54,0 cc Silberlösung  
höchste Zahl 63,6 cc - -

im Mittel 57,0 cc Silberlösung.

In derselben Fabrik am 8. December 1885 aus vier Thürmen:

	Vormittags	Nachmittags
niedrigste Zahl	56 cc	54 cc Silberlösung
höchste Zahl	60 cc	58 cc - -

im Mittel 58 cc 56,5 cc

57,3 cc Silberlösung.

Die Untersuchung des freien Titors der Mutterlaugen ergab folgende Unterschiede.

In einer englischen Fabrik, in welcher 10 cc der angewendeten ammoniakalischen Soole 37,3 cc Schwefelsäurelösung sättigten, wurden am 16. November 1875 aus zwanzig Bestimmungen aller vier ohne Salzzusatz arbeitenden Thürme für 10 cc Mutterlauge gefunden:

niedrigste Zahl 10,0 cc Säure  
höchste Zahl 13,5 cc -

Mittel 11,3 cc Säure.

Das Titergefälle war also 37,3—11,3 oder 26 cc oder 69,7 Proc.

Am 24. Juli 1880 arbeitete dieselbe Fabrik mit acht Thürmen mit Salzzusatz; die ammoniakalische Soole hatte als Mittel aus 11 Bestimmungen für 10 cc einen freien Titer von 44,2 cc Säure. Für 10 cc Mutterlauge wurden aus 48 Bestimmungen gefunden:

niedrigste Zahl 5,00 cc Säure  
höchste Zahl 10,50 cc -

Mittel 6,58 cc Säure.

Das Titergefälle war also 44,2—6,58 oder 37,62 cc oder 85,1 Proc.

Trotz dieses augenfälligen Vortheils des Salzzusatzes ging man in einer österreichischen Fabrik 1887 wieder zur Arbeit ohne Salzzusatz zurück. Die Veränderung wird durch folgende Tabelle veranschaulicht:

	1885, mit Salzzusatz	1887, ohne Salzzusatz
Ammoniakalische Soole:		
freier Titer für 10 cc	44 bis 46 cc	43 bis 44 cc
Thurmlauge:		
freier Titer für 10 cc	5 - 9 cc	6 - 11 cc
destillirt 10 cc	39 - 42 cc	39 - 43 cc
Chlor, für 1 cc	56 - 58 cc	43 - 47 cc

Man sieht, das Titergefälle kann auch ohne Salzzusatz ziemlich weit getrieben werden. Das Titergefälle liefert das beste Mittel zur Beurtheilung der Ausnutzung des vorhandenen Ammoniaks und der Ausbeute an Bicarbonat.

Man kann den Salzzusatz in diesem Sinne ersetzen durch Erhöhung der Thürme. Schon 1887 sprach man davon, die Thürme künftig 20 m hoch zu bauen. Verfasser hat jedoch eigene Beobachtungen nur an 18 m hohen Thürmen machen können. Bei 20 m Höhe derselben dürfte der Salzzusatz entbehrlich sein. In der That zeigen die neuesten Ausweise der Solvay'schen Fabrik in Syracuse, New-York, über die Jahre 1892 bis 96 einen Verbrauch von Chlornatrium nur in Form von Soole. (R. Rothwell, „The Mineral Industry in 1896“, S. 93.)

## 2. Einfluss auf die ammoniakalische Soole.

Eine gute ammoniakalische Soole soll folgende Zahlen ergeben:

- Dichte = 22 bis 23° Baumé,  
= 36 bis 38° Twaddell,  
= 1,18 bis 1,19 spec. Gew.
- Schwefelgehalt in 100 cc  
entsprechend 6 bis 15 cc Decinormal-Jodlösung,
- Freies Ammoniak in 10 cc  
entsprechend 43 bis 44 cc Säure,
- Gesamt-Ammoniak in 10 cc  
entsprechend 44 bis 45 cc Säure,
- Chlornatrium in 1 cc  
entsprechend 44 bis 45 cc Silberlösung.

Diese ammoniakalische Soole kann man natürlich ohne oder mit Salzzusatz carbonatiren, z. B. wenn man einige Thürme mit, andere ohne Salzzusatz gehen lässt. Man hat indessen versucht, die Zusammensetzung der ammoniakalischen Soole den beiden Arbeitsarten entsprechend abzuändern.

Im Anfang der 80er Jahre, als man die Thürme nur 18 m hoch baute, und für je 100 k fabricirter Soda einen Ammoniakverlust entsprechend 5 bis 8 k schwefelsaurem Ammoniak hatte, bemühte man sich, den Ammoniakverlust herunterzubringen, indem man mit einer Salzsoole arbeitete, welche nicht völlig bis zum Äquivalent (58,5 : 17) mit Ammoniak gesättigt war.

Bei der Arbeit ohne Salzzusatz begnügte man sich mit einem freien Titer von 37,5 bis 42,5 cc Normalsäure für 10 cc ammoniakalischer Soole; ja, man konnte schon mit einem Titer von nur 30 cc Säure arbeiten, wenn man stark unter Sättigung bleiben wollte. Diese Verringerung des Ammoniakgehaltes ist aber wegen der mangelhaften Ausbeute an Bicarbonat nicht zu empfehlen.

Will man mit Salzzusatz in den Thürmen arbeiten, so muss man die oben angegebene beste Zusammensetzung der ammoniakalischen Soole mindestens einhalten; ja, man kann mit dem freien Titer noch etwas darüber hinausgehen. Aber ein Überschuss an Ammoniak von 10 Proc. über die äquivalente Menge ist wohl der höchste, welcher jemals

angewendet worden ist. Ein Überschuss von 2 bis 5 Proc. dürfte aber in diesem Falle zu empfehlen sein. Man würde dann folgende Titerzahlen als empfehlenswerthe erhalten:

Freier Titer für 10 cc	entspr. 44 bis 46 cc Säure
Ges.-Ammoniak in 10 cc	- 45 - 47 - -
Salz in 1 cc	- 42 - 44 - Silberlsg.

In einer englischen Fabrik, welche damals ohne Salzzusatz arbeitete, hatte die ammoniakalische Soole am 16. November 1875 einen freien Titer von 36,5 bis 38 cc Säure; am 24. Juli 1880 dagegen, als man mit Salzzusatz arbeitete, nach den stündlichen Proben im Vorlagenhause einen freien Titer von 42 bis 46,5 cc, oder im Mittel 44,2 cc Säure, während die Durchschnittsmuster im Laboratorium im Mittel folgende Zahlen ergaben:

Freier Titer für 10 cc	entspr. 40,7 cc Säure
destillirt. Titer für 10 cc	- 41,95 - -
Chlor für 1 cc	- 42,2 - Silberlösung.

Diese ammoniakalische Soole war also in jeder Beziehung unter Sättigung geblieben.

Ein Beispiel von mit Ammoniak übersättigter Soole für die Arbeit mit Salzzusatz lieferte eine österreichische Fabrik, welche mit 18 m hohen Thürmen arbeitete und einen Ammoniakverlust für 100 k fertiger Soda entsprechend 3,5 bis 4 k schwefelsaurem Ammoniak hatte, am 28. Februar 1885:

10 cc erforderten direct	45,4 cc Säure
10 - - destillirt	46,8 - -
1 - erforderte	42,0 - Silberlösung.

Diese Soole enthielt also einen Überschuss an Ammoniak von 8,1 Proc. über die dem Chlornatrium äquivalente Menge. Dieser Überschuss war etwas zu gross und rächte sich dadurch, dass die Soda gelblich ausfiel, wozu allerdings auch noch andere Umstände mitgewirkt hatten.

Der Salzzusatz in den Thürmen übt also auch eine retrospective Wirkung aus insofern, als man die Zusammensetzung der ammoniakalischen Soole dem einzuschlagenden Verfahren anzupassen sucht.

[Schluss folgt.]

## Das Studium der Chemie und das Chemikereexamen.

Über diese wichtigen Fragen liegen eine Reihe weiterer sehr beachtenswerther Beiträge vor.

Zunächst hat die S. 592 erwähnte Versammlung der Institutsvorstände am 19. Sept.

Ch. 97.

in Braunschweig stattgefunden<sup>1)</sup>. Dieselbe führte zur Gründung eines „Verband der Laboratoriumsvorstände an deutschen Hochschulen“, welcher seinen Sitz in München hat. Der Verband stellt sich zunächst folgende Aufgaben:

Zum Abschluss der Vorbildung der Studirenden findet eine praktische Prüfung in qualitativer, quantitativer und Maass-Analyse, ferner eine mündliche Prüfung in der anorganischen, analytischen Chemie und in den Elementen der organischen Chemie statt, welche in der Regel durch den unmittelbaren Lehrer des Studirenden (Assistent, Abtheilungsvorstand) in Gegenwart des Directors abgenommen wird. Diese Prüfung ist einheitlich an allen dem Verband angehörigen Laboratorien; sie steht in keinem Zusammenhang mit dem Doctor- oder Diplom-examen oder mit der Frage des Staats-examens und gilt nur als Ausweis über die vom Verbands geforderten Kenntnisse.

Der Verband sieht es ferner als seine Aufgabe an, den Studirenden der technischen Hochschulen die Zulassung zur Promotion, sowie umgekehrt den Studirenden der Universitäten die Zulassung zu den Diplomprüfungen möglichst zu erleichtern.

Endlich soll der Verband eine corporative Vertretung gegenüber Behörden, Ministerien u. s. w. bilden. —

Dass dieses v. Bae yer'sche Zwischen-examen (vgl. S. 609 d. Z.) das vom Verein deutscher Chemiker erstrebte nicht ersetzen kann, wurde bereits S. 593 d. Z. bemerkt. Welche Erfolge dieser „Verband“ haben wird, bleibt abzuwarten. —

Der Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands verhandelte in seiner Hauptversammlung in Baden-Baden am 28. Sept. über das Chemikereexamen; es wurde folgender Beschluss gefasst:

In Erwägung, dass die chemische Industrie zwar ein lebhaftes Interesse an der tüchtigen Ausbildung technischer Chemiker hat, ohne jedoch einen Werth auf die Wahl eines bestimmten Weges zur Erreichung dieses Zieles zu legen, in weiterer Erwägung, dass die Durchführung der von dem „Verbande der Laboratoriumsvorstände an deutschen Hochschulen“ in Aussicht genommenen Maassnahmen schon in nächster Zeit eine Verbesserung der gegenwärtigen Verhältnisse herbeizuführen verspricht, in Erwägung endlich, dass bezüglich der Frage der Einfüh-

<sup>1)</sup> An derselben nahmen dem Vern. nach 10 Prof. von technischen Hochschulen und nur 7 Prof. von Universitäten Theil.