

Dieselbe betrifft wiederum die beim Ansieden und Abtreiben entstehenden, unvermeidlichen Verluste an Silber. Bei den kleinsten Silberkörnchen wird nun im vorliegenden Falle dieser Verlust durch den Zuwachs an Silber aus dem Probierblei nahezu ausgeglichen. Der letztere beträgt nämlich bei Anwendung von 4 Ztr. (15 g) Probierblei mit einem Silbergehalte von 0,5 g p. t. 0,0075 mg. Der Verlust an Silber aber für ein Silberkorn von 0,10 mg wird sich unter den bei den Untersuchungen obwaltenden Verhältnissen auf etwa 0,01 bis höchstens 0,02 mg belaufen. Da die Genauigkeit der Auswage selbst nur 0,02 mg beträgt, so kann man für Silberkörner unter 0,10 mg auf eine Korrektur verzichten. Der Zuwachs an Silber aus dem Probierblei stellt nun bei Anwendung gleicher Bleimengen immer eine konstante Größe dar. Der Verlust an Silber aber kann seinem absoluten Betrage nach innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken. Während man also im vorliegenden Falle den Zuwachs mit Rücksicht auf die Höhe des Wägefehlers immer vernachlässigen kann, erreicht der Verlust bei Silbermengen über 0,10 mg bald eine solche Höhe, daß es geboten erscheint, ihn zu berücksichtigen. Bei Silberkörnern von 0,20 bis 1,00 mg kann der Verlust an Silber zu 5 %, bei Körnern von 1,01 mg bis 2,50 mg zu 4,0 %, von 2,51 bis 5,00 mg zu 3,0 % und bei Körnern über 5,00 mg zu 2,5 % vom Gewichte des Silberkorns angenommen werden. Diese Zahlen sind Durchschnittswerte und haben sich aus einer größeren Reihe von Untersuchungen ergeben, welche der Verfasser zur Bestimmung des Silberverlustes bei der trocknen Probe angestellt hat. Sie sind gültig für die in Frage kommenden Bleimengen, für Kapellen, welche aus 8 Teilen Holzasche, 2 Teilen gelöschtem Kalk und 5 Teilen Knochenasche bestehen, und für den Fall, daß mit Federglätte getrieben wurde. Die in den Rubriken „Prozent“ und „Gramm pro Tonne“ verzeichneten Zahlen sind unter Zugrundelegung des auf die genannte Weise korrigierten Gewichtes des Silberkorns ermittelt worden. In Wirklichkeit wird allerdings der Silbergehalt im Zink noch um eine Kleinigkeit höher sein, da bei dem angewandten Bestimmungsverfahren, wie die früheren Untersuchungen gezeigt haben, die Gesamtverluste an Silber durchgängig etwas höher als die durch die Kontrollprobe ermittelten sind.

Von den in Untersuchung genommenen 31 Zinkproben konnte man nur bei zwei Sorten Silber nicht mit Sicherheit nachweisen. Die höchsten Silbergehalte zeigten die schlesischen, die niedrigsten neben dem

englischen und amerikanischen Zink die belgischen Proben.

Am Schlusse dieser Mitteilung möchte ich nicht versäumen, nochmals allen denjenigen den verbindlichsten Dank auszusprechen, welche durch gütige Überweisung von Untersuchungsmaterial Interesse an der vorliegenden Arbeit bekundeten. So stellten mir die Firma Aron Hirsch & Sohn in Halberstadt die Zinksorten Nr. 6—10 und 17—23, das Kgl. Oberhüttenamt Freiberg die Proben Nr. 11 u. 12 und Herr Prof. Schiffner die Probe Nr. 26 freundlichst zur Verfügung. Zu ganz besonderem Danke aber bin ich Herrn Chemiker A. Grönningaeter aus Trondhjem verpflichtet, welcher mich bei der Ausführung der Untersuchungen in tatkräftiger und gewissenhafter Weise unterstützte.

Der Ammoniaksodaprozeß vom Standpunkte der Phasenlehre.*)

Von P. P. FEDOTIEFF.

(Eingeg. d. 29./6. 1904.)

Das Ammoniaksodaverfahren ist einer der wichtigsten Prozesse der Gegenwart. So wurden i. J. 1902 von den 1760 000 t Soda, welche überhaupt fabriziert wurden, nur noch 150 000 t (also weniger als 10 %) nach dem alten Le Blancschen Verfahren gewonnen. Obgleich die ersten Versuche der Sodadarstellung mittels Ammoniumbikarbonat in die dreißiger Jahre des vorigen Jahrhunderts fallen, gewann dieses Verfahren seine industrielle Bedeutung doch erst durch die Verbesserungen E. Solvays, dessen Namen der Prozeß auch trägt. Der Schöpfer dieses berühmten Verfahrens drückt in seinem „Coup d'oeil retrospectif sur le procédé de soude à l'ammoniaque“ auf dem letzten Kongresse in Berlin sich sehr bildreich aus, indem er sagt, daß in der seit der Begründung der ersten Fabrik verflossenen Zeit sowohl das Verfahren, wie auch sein Schöpfer Greise geworden sind.

Doch trotz dieses Alters des Prozesses haben wir bis jetzt noch nicht seine Theorie. Es gibt nur einige fragmentarische und zufällige Beobachtungen, die ohne streng durchdachten Plan ausgeführt sind¹⁾. Natürlich

*) Diese Abhandlung ist zuerst in der Z. physikal. Chem. 49, 162 erschienen. Auf Anregung des Verf. geben wir sie wegen ihres großen technischen Interesses mit Genehmigung der Redaktion der genannten Z. hier vollständig wieder. Ausführlicher beschreibt der Verf. seine Versuche in russischer Sprache in den Nachrichten des St. Petersburger Polytechnikums. R.

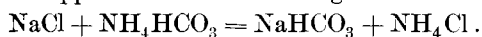
¹⁾ Siehe z. B. Berl. Berichte 7, 272, 644. — Ann. Chim. anal. appl. (4) 14, 5. Alle diese nicht zahlreichen Daten kann man in dem bekannten Lungeschen Handbuch der Sodaindustrie finden.

sind die Fabriken im Besitze eines umfangreichen experimentellen Materials, aber alles das wird geheimgehalten. Es ist sehr eigentümlich: während an der Ausarbeitung der Theorie des alten Le Blancschen Verfahrens viele hervorragende Chemiker (Dumas, Kolb, Scheurer-Kestner u. a.) teilgenommen haben, hat die theoretische Seite des Ammoniakprozesses keine Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Unlängst nur erschien die schöne Abhandlung von Bodländer und Breuil, in der die Verfasser aber nur die Energetik des idealen Prozesses betrachten²⁾. Ich interessierte mich im Gegenteil für die physikalisch-chemische Seite des realen Prozesses, und diesen zu untersuchen war der Zweck meiner Arbeit.

Wie bekannt, besteht das Ammoniak-soda-verfahren in der ihm von Solvay gegebenen Form darin, daß man die mit Kochsalz gesättigte Ammoniaklösung mit Kohlensäure „carbonisiert“. Natürlich kann man in Abhängigkeit von den quantitativen Verhältnissen der reagierenden Substanzen die verschiedensten Resultate bekommen.

Die wenigen Forscher, welche sich mit der Untersuchung des Prozesses zu beschäftigen versuchten, benutzten bei ihren Laboratoriumsversuchen dasselbe Mittel: Karbonisation der ammoniakalischen Salzlösung. Kein Wunder, daß sie zu keinem bestimmten Resultate gelangt. Ein neues Beispiel dafür, daß nicht alles, was bei der Arbeit in großem Maßstabe in Fabriken zweckmäßig ist, auch bei Experimenten im Laboratorium zutrifft.

Nach welcher Methode auch die Arbeit im Fabrikbetrieb geschieht, in letzter Instanz liegt dem Verfahren die einfache Reaktion des doppelten Austausches zugrunde:

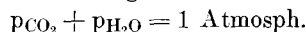


Wir haben hier einen Fall der sogenannten reziproken Salzpaare; je nach den Bedingungen geht die Reaktion von links nach rechts oder von rechts nach links. Unsere Reaktion stellt, wie alle ähnlichen, einen Fall der Gleichgewichtserscheinungen bei vier Stoffen dar, d. h. einen der verwickeltsten Fälle der Phasenlehre. Diese Kategorie von Gleichgewichtserscheinungen wurde bis jetzt nur ganz vereinzelt systematisch in Untersuchung genommen. Sie beansprucht indessen nach van't Hoff ein besonderes Interesse, indem sie die Möglichkeit eröffnet, auch kompliziertere chemische Vorgänge im Rahmen derartiger umfassender Untersuchungen zu studieren. Indessen ist dieses ganze Untersuchungsgebiet erst im Anfangstadium der Entwicklung, und wir haben bis jetzt nur

vereinzelte Arbeiten von van't Hoff und seinen Schülern (Löwenherz, Meyerhoffer und Saunders³⁾).

Zunächst muß betont werden, daß die vier in Frage kommenden Salze nicht vier unabhängige Stoffe repräsentieren, sondern nur drei; der vierte läßt sich immer durch die drei andern ausdrücken und zum Verschwinden bringen. Wir haben also vier Stoffe: Wasser und drei Salze. Beim vollständigen Gleichgewicht müssen alle drei Salze in fester Phase vorhanden sein.

Obleich wir in unserem Falle in mit CO_2 gesättigten Lösungen arbeiten und auf den ersten Anblick folglich auch Kohlensäure als einen unabhängigen Bestandteil im Sinne der Phasenlehre betrachten sollten, so ist Kohlensäure bei uns doch keine unabhängige Variable. Bei allen unseren Versuchen waren die Lösungen mit Kohlendioxyd gesättigt, und zum Schluß wurde Kohlensäure durchgeleitet. Es gilt also die Beziehung:



Da der Partialdruck des Wasserdampfes von der Zusammensetzung der Lösung abhängig ist, so muß es nach der obigen Gleichung auch der Partialdruck der Kohlensäure sein. Diese ist daher kein unabhängiger Stoff: die Anzahl der Stoffe ist durch sie zwar um einen vergrößert, aber gleichzeitig durch die Versuchsbedingungen die Anzahl der Bedingungsgleichungen.

Eins der wichtigsten Hilfsmittel bei derartigen Untersuchungen ist die graphische Darstellung der experimentellen Ergebnisse. Die beste Methode, die uns zuerst von Löwenherz (loc. cit.) gegeben ist, besteht in folgendem. Wir nehmen als Koordinatensystem die vier Achsen, die gezogen sind wie die

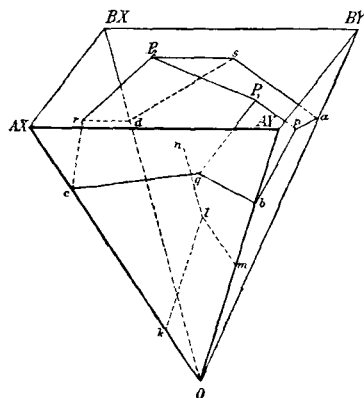


Fig. 1.

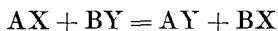
in einer Ecke O zusammenstoßenden Kanten eines regulären Oktaeders, Fig. 1; d. i. zwei

³⁾ van't Hoff, Etudes de dynamique chimique. — Löwenherz, Z. physikal. Chem. 13, 459. — Meyerhoffer und Saunders, Z. physikal. Chem. 28, 453.

²⁾ Diese Z. 1901, 381. 405.

benachbarte Achsen bilden miteinander einen Winkel von 60° , während je zwei gegenüberstehende ein Winkel von 90° einschließen.

Soll z. B. die Reaktion:



dargestellt werden, so werden die Löslichkeiten der einzelnen vier Salze in entsprechenden Einheiten (z. B. Mole pro 1000 g H_2O) auf den vier Achsen aufgetragen, und zwar so, daß zwei benachbarte Achsen zwei Salzen mit gemeinsamem Ion entsprechen. In jeder Ebene zwischen zwei benachbarten Achsen existiert dann eine aus zwei Stücken bestehende Kurve, z. B. cqb : diese Kurve stellt die gegenseitige Löslichkeit zweier benachbarter gleichioniger Salze dar. Die Punkte p, q, r, s geben die mit zwei Salzen gleichzeitig gesättigten Lösungen. Was die mit drei Salzen gesättigten Lösungen betrifft, so sind von den vier denkbaren Fällen für eine willkürlich gegebene Temperatur nur zwei realisierbar, da nach van't Hoff nur bei der Umwandlungstemperatur alle vier festen Salze nebeneinander bestehen können. Bei jeder andern Temperatur ist eins der reziproken Salzpaare stabil, das andere labil. Nehmen wir eine Temperatur, wo zwar $AX + BY$, aber nicht $AY + BX$ nebeneinander bestehen können. Dann sind zwei mit drei Salzen gesättigte Lösungen existenzfähig, nämlich: 1. $AX + BY + AY$ (Punkt P_1) und 2. $AX + BY + BX$ (Punkt P_2). Wenn wir jetzt diese zwei Punkte miteinander und mit den Punkten p, q, r, s verbinden, so bekommen wir die Kurven:

P_1p	für die mit AY und BY gesättigten Lösungen
P_1q	" " " AX " AY " "
P_2r	" " " AX " BX " "
P_2s	" " " BX " BY " "
P_1P_2	" " " AX " BY " "

Die mit den genannten Linien begrenzten Flächen stellen die nur mit einem Salz gesättigten Lösungen dar. Ein beliebiger Punkt im Inneren des Oktaeders stellt eine ganz bestimmte Zusammensetzung der Lösung dar. Nehmen wir den Punkt n . Wir ziehen von n eine Parallele zu der Achse $O-BX$, welche die Ebene $AX-O-AY$ in l schneidet; dann lk $O-AY$ und ml $O-AX$. Es stellt dann in den von uns gewählten Einheiten dar: nl die Konzentration des Salzes BX , ko die Konzentration von AX und mo die Konzentration von AY . Dieselbe Konzentration läßt sich auch als Summe der anderen drei Salze ausdrücken. Die Auswahl aber wird dadurch beschränkt, daß dann der Gehalt eines Salzes negativ erscheint.

Da wir bei der gegebenen graphischen Darstellung es mit der Bestimmung von Punkten,

Linien und Flächen im Raume zu tun haben, so benutzt man am zweckmäßigsten die Projektion auf zwei zueinander senkrechte Flächen. Dann erscheinen auf der horizontalen Projektion die Kanten des Oktaeders in Gestalt zweier sich unter dem Winkel von 90° durchschneidenden Geraden. Auf der vertikalen Projektion schneiden sich (bei entsprechender Lage des Oktaeders) zwei Achsen ebenfalls unter dem Winkel von 90° , die anderen zwei fallen zusammen. Alle graphischen Konstruktionen kann man ohne Mühe nach den Regeln der darstellenden Geometrie ausführen.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen gehe ich jetzt zu der kurzen Wiedergabe der Resultate meiner Untersuchung über. Während bei den bis jetzt untersuchten wenigen Fällen der Reaktionen des doppelten Umtausches (z. B. $MgSO_4 + KCl$ oder $KCl + Na_2SO_4$) die Sache durch die Existenz von Doppelsalzen und Hydratverbindungen sehr verwickelt wird, haben wir es mit einem relativ einfachen System zu tun⁴⁾. Es tritt aber eine andere Schwierigkeit auf, die ihre Ursache in der relativen Instabilität der wässerigen Bicarbonatlösungen, im besonderen des Ammoniumbicarbonats hat. Dieses an trockener Luft stabilste aller Ammoniumcarbonate zersetzt sich sehr rasch in Wasser unter Kohlensäureabspaltung. Schon bei Temperaturen von nur wenig über 15° erreicht der Dissoziationsdruck der wässerigen Lösungen den Wert von einer Atmosphäre. Auf diese Weise kann bei Temperaturen, die etwas höher als 15° liegen, überhaupt von gesättigten Ammoniumbicarbonatlösungen keine Rede sein, sogar bei Anwesenheit der Kohlensäure von Atmosphärendruck. Folglich konnte man bei gewöhnlichem Drucke bestimmte Resultate nur von 15° abwärts bekommen.

Ich wählte deshalb für die ausführlichere Untersuchung der Gleichgewichtsbedingungen die Temperatur von 15° , weil die so gewonnenen Resultate bei ihrer Genauigkeit auch am nächsten zu den technischen Verhältnissen passen. Alle meine Untersuchungen geschahen mit an CO_2 gesättigten Lösungen, weil die Löslichkeit von Bicarbonaten nur bei bestimmtem Kohlensäuredruck in Lösung eine wohl definierte Größe ist, wie das Bodländer bewiesen hat⁵⁾. Alle meine experimentellen Einrichtungen stellen nichts besonderes dar und seien hier nur kurz erwähnt. Die Auflösung wurde durch mehrstündiges

⁴⁾ Nach Angaben von Meyerhoffer und Saunders (loc. cit.) bildet sich $NaCl \cdot 2H_2O$ bei $0,15^\circ$; nach T. W. Richards und T. N. Churchill aber (Z. physikal. Chem. 28, 314) erst bei -10° .

⁵⁾ Z. physikal. Chem. 35, 32.

Schütteln der Flaschen im Thermostat ausgeführt (mit Temperaturschwankungen $\pm 0,2^\circ$). Nach dem Öffnen der Flaschen wurde durch die Lösung ein trockener Kohlensäurestrom während einer halben Stunde durchgeleitet. Es wurde die klare oder vorher abfiltrierte Flüssigkeit analysiert.

Für die Löslichkeit der einzelnen Salze

haben wir zahlreiche Literaturangaben; doch bestimmte ich auch die Löslichkeit von Natrium- und Ammoniumbicarbonat. Die Löslichkeitsergebnisse für gleichionige Salzpaare sind in folgenden Tabellen zusammengestellt. Die letzte Zeile einer jeden Versuchsreihe entspricht einer mit zwei gleichionigen Salzen gleichzeitig gesättigten Lösung.

Tabelle 1.
Löslichkeit von Natriumbicarbonat in Natriumchloridlösungen.

Dichte	In 1 Liter Lösung				Auf 1000 g Wasser			
	NaCl g	NaCl Mol	NaHCO ₃ g	NaHCO ₃ Mol	NaCl g	NaCl Mol	NaHCO ₃ g	NaHCO ₃ Mol
Temperatur 0°.								
—	—	—	—	—	0,0	0,0	6,9	0,82
1,208	311,5	5,33	6,9	0,08	350,1	6,0	7,7	0,09
Temperatur 15°.								
1,056	0,0	0,0	85,3	1,02	0,0	0,0	88,0	1,05
1,063	29,3	0,5	66,3	0,79	30,2	0,52	68,6	0,82
1,073	58,5	1	51,7	0,62	60,1	1,03	53,6	0,64
1,096	117,0	2	32,9	0,39	123,1	2,11	34,8	0,41
1,127	175,5	3	21,4	0,26	187,2	3,20	23,0	0,28
1,158	234,0	4	14,6	0,17	256,9	4,39	16,1	0,19
1,203	312,5	5,34	8,8	0,11	354,6	6,06	10,0	0,12
Temperatur 30°.								
1,066	0,0	0,0	105,8	1,26	0,0	0,0	110,2	1,31
1,079	57,0	0,98	69,3	0,83	59,9	1,02	72,8	0,87
1,100	114,7	1,96	44,5	0,53	121,9	2,08	47,3	0,56
1,127	172,3	2,95	29,6	0,35	186,3	3,18	32,0	0,38
1,156	231,7	3,96	20,1	0,24	256,0	4,38	22,3	0,27
1,199	313,0	5,35	12,1	0,14	358,1	6,12	13,9	0,17
Temperatur 45°.								
1,077	0,0	0,0	131,1	1,56	0,0	0,0	138,6	1,65
1,086	57,2	0,98	88,5	1,05	60,7	1,04	94,0	1,12
1,115	143,3	2,45	48,0	0,57	155,2	2,65	52,0	0,62
1,127	173,2	2,96	39,8	0,47	189,4	3,24	43,4	0,52
1,155	229,9	3,93	27,5	0,33	256,1	4,38	30,7	0,37
1,198	313,6	5,36	17,0	0,20	361,5	6,18	19,5	0,23

Tabelle 1a.
Löslichkeit von Natriumchlorid in Natriumbicarbonatlösungen.

Dichte	In 1 Liter Lösung				Auf 1000 g Wasser			
	NaHCO ₃ g	NaHCO ₃ Mol	NaCl g	NaCl Mol	NaHCO ₃ g	NaHCO ₃ Mol	NaCl g	NaCl Mol
Temperatur 0°.								
—	—	—	—	—	0,0	0,0	356,3	6,09
1,208	6,9	0,08	311,5	5,33	7,7	0,09	350,1	6,0
Temperatur 15°.								
1,203	0,0	0,0	316,9	5,42	0,0	0,0	357,6	6,12
1,203	8,8	0,11	312,5	5,34	10,0	0,12	354,6	6,06
Temperatur 30°.								
1,196	0,0	0,0	316,8	5,42	0,0	0,0	360,3	6,16
1,199	12,1	0,14	313,0	5,35	13,9	0,17	358,1	6,12
Temperatur 45°.								
1,189	0,0	0,0	318,0	5,43	0,0	0,0	365,0	6,24
1,198	17,0	0,20	313,6	5,36	19,5	0,23	361,5	6,18

Der Chlorgehalt wurde durch Titrieren mit Silberlösung bestimmt; Natriumbicarbonat mit normal, event. $\frac{1}{5}$ -n. Schwefelsäure und Methylorange; die Dichte, d. i. das (unkorr.) Gewicht eines cem in g bei der

Versuchstemperatur mittels einer graduierten Ausflußpipette von 10 cem Inhalt⁶⁾.

⁶⁾ In der oben zitierten Abhandlung von Bodländer und Breuil befindet sich eine Tabelle der Löslichkeit von NaHCO₃ in Kochsalzlösungen

Tabelle 2.
Löslichkeit von Ammoniumbicarbonat in Ammoniumchloridlösungen.

Dichte	In 1 Liter Lösung				Auf 1000 g Wasser			
	NH ₄ Cl g	NH ₄ Cl Mol	NH ₄ HCO ₃ g	NH ₄ HCO ₃ Mol	NH ₄ Cl g	NH ₄ Cl Mol	NH ₄ HCO ₃ g	NH ₄ HCO ₃ Mol
Temperatur 0°.								
—	—	—	—	—	0,0	0,0	119	1,52
1,077	235,9	4,41	29,2	0,37	290,8	5,42	36	0,46
Temperatur 15°.								
1,064	0,0	0,0	167,2	2,12	0,0	0,0	186,4	2,36
1,063	26,8	0,5	145,2	1,84	29,9	0,56	162,9	2,06
1,062	53,5	1,0	125,5	1,59	60,6	1,13	142,2	1,80
1,062	75,4	1,41	112,2	1,42	85,1	1,59	126,9	1,60
1,065	100,8	1,89	101,1	4,28	116,8	2,18	116,8	1,48
1,069	153,3	2,87	78,2	0,99	183,0	3,42	93,3	1,18
1,076	205,2	3,84	62,5	0,79	269,3	5,03	77,3	0,98
1,085	257,9	4,82	51,4	0,65	332,5	6,21	66,4	0,84
1,085	264,8	4,95	48,9	0,62	343,5	6,40	64,2	0,81
Temperatur 30°.								
—	—	—	—	—	0,0	0,0	270	3,42
—	—	—	—	—	397,0	7,40	91	1,15

Tabelle 2a.
Löslichkeit von Ammoniumchlorid in Ammoniumbicarbonat.

Dichte	In 1 Liter Lösung				Auf 1000 g Wasser			
	NH ₄ HCO ₃ g	NH ₄ HCO ₃ Mol	NH ₄ Cl g	NH ₄ Cl Mol	NH ₄ HCO ₃ g	NH ₄ HCO ₃ Mol	NH ₄ Cl g	NH ₄ Cl Mol
Temperatur 0°.								
1,069	0,0	0,0	246,1	4,60	0,0	0,0	298	5,57
1,077	29,2	0,37	235,9	4,41	36,0	0,46	290,8	5,42
Temperatur 15°.								
1,077	0,0	0,0	283,1	5,29	0,0	0,0	355,0	6,64
1,085	48,9	0,62	264,8	4,95	64,2	0,81	343,5	6,40
Temperatur 30°.								
—	—	—	—	—	0,0	0,0	416,4	7,78
—	—	—	—	—	91,0	1,15	397	7,40

Analytische Bestimmungen wie bei Tabelle 1. nach Nordenskjöld berechnet; bei 0° direkt.
Die Löslichkeit des Ammoniumchlorids ist bestimmt⁷⁾.

Tabelle 3.
Löslichkeit von Natriumbicarbonat in Ammoniumbicarbonatlösungen.

Dichte	In 1 Liter Lösung				Auf 1000 g Wasser			
	NH ₄ HCO ₃ g	NH ₄ HCO ₃ Mol	NaHCO ₃ g	NaHCO ₃ Mol	NH ₄ HCO ₃ g	NH ₄ HCO ₃ Mol	NaHCO ₃ g	NaHCO ₃ Mol
Temperatur 0°.								
—	—	—	—	—	0,0	0,0	6,9	0,82
1,072	101,4	1,28	44,6	0,53	109,4	1,39	48,2	0,58
Temperatur 15°.								
1,056	0,0	0,0	85,3	1,02	0,0	0,0	88,0	1,05
1,061	21,1	0,28	77,0	0,92	23,0	0,29	80,0	0,95
1,065	41,9	0,53	71,0	0,85	44,0	0,56	74,6	0,89
1,073	79,8	1,02	62,1	0,73	85,7	1,08	66,7	0,79
1,090	151,3	1,92	52,5	0,63	170,6	2,16	59,2	0,71
Temperatur 30°.								
—	—	—	—	—	0,0	0,0	138,6	1,65
—	—	—	—	—	230	2,91	70	0,83

bei 20°. Vereinzelt Bestimmungen bei 15° hat auch Reich ausgeführt (Wiener Monatshefte 12, 464). Sehr sorgfältige Löslichkeitsbestimmungen (NaHCO₃ und NH₄HCO₃) in Wasser sind von

Dibbitts (J. prakt. Chem. 10, 417) gemacht. Er benutzte aber reines (CO₂-freies) Wasser.

⁷⁾ Die Zahlen von Mulder u. Alluard, etwa 284 auf 1000 g H₂O bei 0°, halte ich für ungenau.

Tabelle 3a.
Löslichkeit von Ammoniumbikarbonat in Natriumbicarbonatlösungen.

Dichte	In 1 Liter Lösung				Auf 1000 g Wasser			
	NaHCO ₃ g	NaHCO ₃ Mol	NH ₄ HCO ₃ g	NH ₄ HCO ₃ Mol	NaHCO ₃ g	NaHCO ₃ Mol	NH ₄ HCO ₃ g	NH ₄ HCO ₃ Mol
Temperatur 0°.								
—	—	—	—	—	0,0	0,0	119	1,51
1,072	44,6	0,53	101,4	1,28	48,2	0,58	109,4	1,39
Temperatur 15°.								
1,064	0,0	0,0	167,2	2,12	0,0	0,0	186,4	2,36
1,090	52,5	0,63	151,3	1,92	59,2	0,71	170,6	2,16
Temperatur 30°.								
—	—	—	—	—	0,0	0,0	270	3,42
—	—	—	—	—	70	0,83	230	2,91

Die gesamte Alkaleszenz wurde mit Normal-säure und Methylorange bestimmt; ein Teil der Lösung wurde zur Bestimmung des Natriumbicarbonats nach Verdampfen und Glühen in Wasser gelöst und nochmals titriert. Wie in

dieser so auch in den Tabellen 2, 2a, 3 sind die Zahlen für mit zwei Salzen gesättigte Lösungen bei 30° graphisch extrapoliert. Die Löslichkeit für Ammoniumbikarbonat bei 30° (nach Dibbitts) halte ich nicht für genau.

Tabelle 4.
Löslichkeit von Natriumchlorid in Ammoniumchloridlösungen.

Dichte	In 1 Liter Lösung				Auf 1000 g Wasser			
	NH ₄ Cl g	NH ₄ Cl Mol	NaCl g	NaCl Mol	NH ₄ Cl g	NH ₄ Cl Mol	NaCl g	NaCl Mol
Temperatur 0°.								
—	—	—	—	—	0,0	0,0	356,3	6,09
1,185	121,0	2,26	236,5	4,04	146,1	2,73	286,4	4,89
Temperatur 15°.								
1,200	0,0	0,0	316,9	5,42	0,0	0,0	357,6	6,12
1,191	49,3	0,92	281,0	4,80	57,3	1,07	326,4	5,58
1,183	99,1	1,85	250,0	4,27	118,9	2,22	300,0	5,13
1,176	150,3	2,81	219,0	3,74	186,4	3,48	271,6	4,64
1,175	159,4	2,98	213,5	3,65	198,8	3,72	266,8	4,55
Temperatur 30°.								
—	—	—	—	—	0,0	0,0	360,3	6,16
1,166	198	3,70	193	3,30	255,4	4,77	249	4,26
Temperatur 45°.								
—	—	—	—	—	0,0	0,0	365,0	6,24
—	—	—	—	—	322,1	6,02	233,9	4,00

Tabelle 4a.
Löslichkeit von Ammoniumchlorid in Natriumchloridlösungen.

Dichte	In 1 Liter Lösung				Auf 1000 g Wasser			
	NaCl g	NaCl Mol	NH ₄ Cl g	NH ₄ Cl Mol	NaCl g	NaCl Mol	NH ₄ Cl g	NH ₄ Cl Mol
Temperatur 0°.								
1,069	0,0	0,0	246,1	4,60	0,0	0,0	298	5,57
1,185	236,5	4,04	121,0	2,26	286,4	4,89	146,1	2,73
Temperatur 15°.								
1,077	0,0	0,0	283,1	5,29	0,0	0,0	355,	6,64
1,097	47,5	0,81	252,1	4,71	59,8	1,02	316,4	5,91
1,120	98,0	1,68	221,7	4,13	122,4	2,09	277,	5,18
1,153	168,0	2,87	180,7	3,38	208,9	3,57	224,7	4,20
1,175	213,5	3,65	159,4	2,98	266,8	4,55	198,8	3,72
Temperatur 30°.								
—	—	—	—	—	0,0	0,0	416,4	7,78
1,166	193	3,30	198	3,70	249	4,26	255,4	4,77
Temperatur 45°.								
—	—	—	—	—	0,0	0,0	483,7	9,03
—	—	—	—	—	233,9	4,00	322,1	6,02

Analytische Bestimmungen für Tabelle 4 und 4a: Gesamtchlor durch Titrieren mit Silbernitrat; Kochsalz durch Verdampfen und vorsichtiges Glühen in der Platinschale.

Stellen wir uns alle unsere Resultate auf die Flächen des Oktaeders aufgetragen vor, wie oben beschrieben, und betrachten wir die horizontale Projektion, so bekommen wir die Fig. 2 abgebildeten Projektionen der Isothermen (die punktierten Linien sind Extrapolationen).

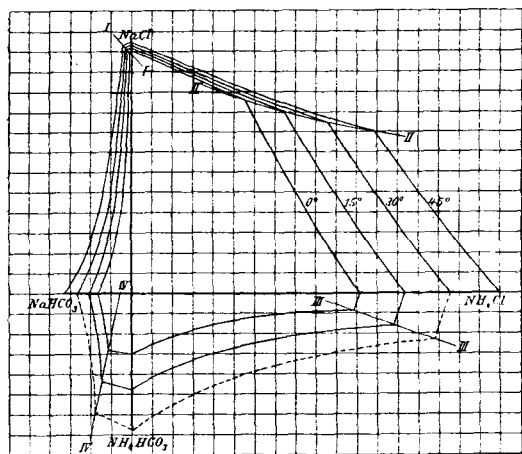
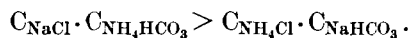


Fig. 2.

Wie zu erwarten, ist die Löslichkeitsbeeinflussung der Salze mit gemeinschaftlichem Ion im Sinne der elektrolytischen Dissoziationstheorie⁸⁾. Bei drei Salzpaaren nimmt die Löslichkeit des weniger löslichen Salzes mit steigender Temperatur stärker ab;

beim Salzpaar $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ bewegt sich der Schnittpunkt der Kurven im Gegenteil zu anderen bei steigender Temperatur zur NH_4Cl -Achse; hier nimmt also die Löslichkeit des löslicheren Ammoniumchlorids bei steigender Temperatur immer weniger ab⁹⁾.

Indem wir jetzt zu den Systemen mit drei Körpern in fester Phase übergehen, haben wir zu entscheiden, welche von den vier möglichen Kombinationen bei gegebenen Temperaturen existenzfähig sind. Wenn wir die Löslichkeit der einzelnen Salze der Reaktion $\text{AX} + \text{BY} = \text{AY} + \text{BX}$ nehmen, so können wir mit van't Hoff¹⁰⁾ sagen, daß nur bei derjenigen Temperatur, für welche die Konzentrationsprodukte gleich sind — d. h. $\text{C}_{\text{AX}} \cdot \text{C}_{\text{BY}} = \text{C}_{\text{AY}} \cdot \text{C}_{\text{BX}}$ —, die beiden reziproken Salzsysteme nebeneinander möglich sind. Bei allen anderen Temperaturen wird sich eines der beiden Systeme in das reziproke umwandeln, und zwar wird dasjenige mit dem größten Konzentrationsprodukt sich dem anderen gegenüber als instabil zeigen. In unserem Falle haben wir für Temperaturen von 0, 15 und 30°:



Also Natriumchlorid und Ammoniumbicarbonat können nicht koexistieren. Es sind daher nur gesättigte Lösungen 1. $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ und 2. $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$ existenzfähig. Diese Lösungen sind von mir realisiert und untersucht, wobei folgende Resultate gefunden wurden.

Tabelle 5.
Temperatur 0°.

Bestandteile	Lösung Nr. 1, Dichte 1,114. Feste Phase: NaHCO_3 , NH_4HCO_3 , NH_4Cl .				Lösung Nr. 2, Dichte 1,187. Feste Phase: NaHCO_3 , NaCl , NH_4Cl .			
	In 1 Liter Lösung		Auf 1000 g H_2O		In 1 Liter Lösung		Auf 1000 g H_2O	
	g	Äquiv.	g	Äquiv.	g	Äquiv.	g	Äquiv.
HCO_3	29,3	0,48	36,0	0,59	6,0	0,10	7,3	0,12
Cl	169,9	4,79	208,8	5,88	221,9	6,25	269,1	7,57
Na	29,1	1,27	35,7	1,55	94,0	4,09	114,0	4,95
NH_4	72,0	4,00	88,5	4,92	40,7	2,26	49,4	2,74

Lösung Nr. 1 enthält:

In 1 Liter: 0,48 g-Mol NaHCO_3 , 0,79 g-Mol NaCl und 4,00 g-Mol NH_4Cl ,
Auf 1000 g H_2O : 0,59 " " 0,96 " " 4,92 " "

Lösung Nr. 2 enthält:

In 1 Liter: 0,10 g-Mol NaHCO_3 , 3,99 g-Mol NaCl und 2,26 g-Mol NH_4Cl ,
Auf 1000 g H_2O : 0,12 " " 4,83 " " 2,74 " "

⁸⁾ Nernst, Theoretische Chemie (4. Aufl.) 520.

⁹⁾ Wir finden in der Literatur einige Bestimmungen für mit NaCl und NH_4Cl gesättigte Lösungen; alle diese größtenteils sehr alten Daten stimmen weder mit der Wahrheit, noch miteinander überein. Ich weise auf die Bestimmungen von Karsten und Rüdorff hin; vergleiche auch technisch ausgeführte Versuche von Schreib, diese Z. 1889, 445.

¹⁰⁾ Vorlesungen über theoret. und physik. Chemie (2. Aufl.) 1900, 165.

Tabelle 6.
Temperatur 15°.

Bestand- teile	Lösung Nr. 1, Dichte 1,116. Feste Phase: NaHCO_3 , NH_4HCO_3 , NH_4Cl .				Lösung Nr. 2, Dichte 1,178. Feste Phase: NaHCO_3 , NaCl , NH_4Cl .			
	In 1 Liter Lösung		Auf 1000 g H_2O		In 1 Liter Lösung		Auf 1000 g H_2O	
	g	Äquiv.	g	Äquiv.	g	Äquiv.	g	Äquiv.
HCO_3	43,9	0,72	56,8	0,93	8,7	0,14	10,9	0,18
Cl	186,4	5,25	241,0	6,79	231,6	6,53	289,9	8,17
Na	25,5	1,11	33,0	1,44	84,9	3,69	106,3	4,62
NH_4	87,5	4,86	113,1	6,28	53,6	2,98	67,2	3,73

Lösung Nr. 1 enthält:

In 1 Liter: 0,72 g-Mol NaHCO_3 , 0,39 g-Mol NaCl und 4,86 g-Mol NH_4Cl ,
 Auf 1000 g H_2O : 0,93 " " 0,51 " " 6,28 " "

Lösung Nr. 2 enthält:

In 1 Liter: 0,14 g-Mol NaHCO_3 , 3,55 g-Mol NaCl und 2,98 g-Mol NH_4Cl ,
 Auf 1000 g H_2O : 0,18 " " 4,44 " " 3,73 " "

Bei Betrachtung der Lösung Nr. 1 stoßen wir auf einen bemerkenswerten Umstand; nämlich die Lösung ist mit den Salzen NaHCO_3 , NH_4HCO_3 und NH_4Cl gesättigt (diese Salze liegen auf dem Boden), aber in der flüssigen Phase ist Ammoniumbicarbonat scheinbar nicht anwesend (denn bei isothermer Einengung der Lösung würde das Ammoniumbicarbonat am Boden an Menge nicht zu-, sondern abnehmen); anstatt seiner befindet sich in der Lösung Kochsalz. Zuerst sind wir auf solche Lösungen von Meyerhoffer aufmerksam gemacht worden¹¹⁾. Er nennt sie „inkongruent gesättigte“ Lösungen im Gegenteil zu den „kongruent gesättigten“, bei denen in der Lösung genau dieselben Salze vorhanden sind, die am Boden liegen.

Kongruent gesättigte Lösungen sind nämlich dadurch charakterisiert, daß es bei ihnen immer möglich ist, aus bestimmten Quantitäten den Bodenkörper nebst einer gewissen Menge Wassers eine genau gesättigte Lösung herzustellen, während dies bei inkongruent gesättigten Lösungen niemals der Fall ist.

Der Unterschied beider Arten von Lösungen tritt besonders bei isothermischer Einengung hervor. Ob in Berührung mit den festen Salzen oder von ihnen getrennt, immer werden die kongruenten Lösungen durch Einengung bei konstanter Temperatur dieselben Bodenkörper absetzen, durch deren Auflösung sie entstanden sind. Ganz anders steht es aber mit den inkongruenten Lösungen, weil hier bei isothermer Einengung die variable Phase — die Lösung — hervortritt. Von einer inkongruenten Lösung ausgehend, kann

man durch isothermische Einengung über ein unvollständiges Gleichgewicht schließlich zu einer kongruent gesättigten Lösung kommen. Aus einer kongruent gesättigten Lösung kann niemals eine inkongruente entstehen.

In unserem Falle können wir die Lösung Nr. 2 immer aus den in Überschuß genommenen Bodenkörpern (NaHCO_3 , NaCl , NH_4Cl) nebst Wasser herstellen. Lösung Nr. 1 entsteht immer, wenn NaHCO_3 und nur NH_4Cl in genügender Menge mit Wasser in Berührung kommen. Hier wird aus NaHCO_3 und NH_4Cl durch Umsetzung NaCl gebildet und gelöst, während die äquivalente Menge NH_4HCO_3 abgeschieden wird. Natürlich können wir nicht zum Beweis des verschiedenen Charakters unserer Lösungen eine isotherme Einengung praktisch ausführen, da bei allen Bedingungen Ammoniumbicarbonat sich verflüchtigen wird. Doch stehen noch andere Hilfsmittel zur Verfügung, darunter auch eine mikroskopische Untersuchung der festen Phase. Ein, wie es scheint, sehr allgemein verwendbares Mittel ist folgendes: Wir können zu unserer Lösung Nr. 1 beliebig viel NH_4HCO_3 hinzufügen; das Salz bleibt unveränderlich am Boden liegen. Demgegenüber ändert schon ein kleiner Zusatz von NaCl die Zusammensetzung unserer Lösung; bei weiterem Zusatz geht Lösung Nr. 1 in Lösung Nr. 2 über.

Von großer Wichtigkeit bei solchen Untersuchungen ist es, immer nur genau bekannte Mengen von Körpern und Wasser anzuwenden. Nur dann kann man nach vollzogener Analyse ausrechnen, ob alle gewünschten Bodenkörper vorrätig waren¹²⁾.

Es wurden z. B. für ein Experiment 20 g NH_4Cl und 17 g NaHCO_3 auf 50 g H_2O genommen. Indem wir dies in g-Äquivalenten

¹¹⁾ Eine kurze aber geistreiche Abhandlung: „Über reziproke Salzpaare“ in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie der Wissensch. 104, Abtg. II, 840; vgl. auch die oben zitierte Arbeit von Meyerhoffer und Saunders; siehe auch Berl. Berichte 30, 1809.

¹²⁾ Wie solche Rechnungen ausgeführt werden können, siehe in den oben zitierten Abhandlungen von Löwenherz und Meyerhoffer.

näher untersucht, nämlich auf der Kurve P_1P_2 P_1 IV fünf Punkte bestimmt und folgende habe ich zwei mittlere Punkte, auf der Kurve Resultate erhalten.

Tabelle 7.
Temperatur 15°.

Nr.	Dichte	In 1 Liter Lösung g-Mol			Auf 1000 g Wasser g-Mol		
		NaHCO ₃	NaCl	NH ₄ Cl	NaHCO ₃	NaCl	NH ₄ Cl
Die Kurve P ₁ P ₂ ; NaHCO ₃ und NH ₄ Cl am Boden.							
1	1,151	0,24	2,45	3,62	0,30	3,09	4,56
2	1,128	0,41	1,32	4,28	0,51	1,68	5,45
Die Kurve P ₁ IV; NaHCO ₃ und NH ₄ HCO ₃ am Boden.							
3	1,112	0,78	0,28	4,47	0,99	0,35	5,65
4	1,108	0,86	0,17	4,18	1,07	0,20	5,21
5	1,106	0,91	0,09	3,99	1,12	0,11	4,92
6*	1,101	0,97	0,11*	3,33	1,16	0,14*	4,00
7*	1,090	0,80	0,83*	1,75	0,93	0,95*	2,03

Auf der Kurve P_1 IV von dem Punkte an, wo die horizontale Projektion die Achse $\text{O-NH}_4\text{Cl}$ ¹³⁾ durchschneidet (hier NaCl -Gehalt = 0), erscheint in Lösungen anstatt NaCl Ammoniumbicarbonat; für Nr. 6 und 7 geben die mit einem Stern versehenen Zahlen in den NaCl -Spalten den Ammoniumbicarbonatgehalt.

Was das Aufbauen der Isothermen betrifft so beschränke ich mich auf ein Beispiel. Es sei die Lösung Nr. 1 mit 0,93 g Mol NaHCO_3 , 0,51 NaCl und 6,28 NH_4Cl pro 1000 g Wasser einzutragen. Wir fangen von der Horizontalprojektion an. Auf die NaCl - und NH_4Cl -Achsen tragen wir den Gehalt an NaCl und NH_4Cl (1 Mol = X mm) auf und ziehen von den Endpunkten entsprechende Parallele bis zum Schnittpunkt. Von hier ziehen wir zur NaHCO_3 -Achse eine Parallele, auf der die Länge, welche dem NaHCO_3 -Gehalt entspricht, aufgetragen wird. Dasselbe gilt für die Vertikalprojektion, nur ist der Maßstab für die NH_4Cl - und NaHCO_3 -Achsen 1 Mol = X $\sqrt{2}$ mm. Ich bringe alles das nur zur Erklärung vor; die Technik des Aufbaus wird viel einfacher ausgeführt. Auf der Horizontalprojektion z. B. tragen wir auf der NH_4Cl -Achse direkt den Unterschied zwischen den NH_4Cl - und NaHCO_3 -Gehalten und von da auf einem Perpendikel den Gehalt an NaCl auf. Die horizontale und die vertikale Projektion eines beliebigen Punktes liegen auf einer und derselben Perpendikularlinie. Auch werde ich hier nicht die Technik der graphischen Interpolation (ev. Extrapolation) berühren.

Wir gehen jetzt zur Betrachtung des Temperatureinflusses auf die Zusammensetzung

¹³⁾ Das bedeutet, daß die Kurve P_1 IV im Raume eine durch die Achse $\text{O-NH}_4\text{Cl}$ und O-NaHCO_3 durchgehende Ebene durchschneidet.

der Lösungen Nr. 1 und Nr. 2 über. Fig. 5 gibt auf der Horizontalprojektion die Verschiebung der Punkte P_1 und P_2 , sowie der Isothermen P_1P_2 und P_1 IV mit der Temperatur. Die Lage der Punkte P_1 und P_2 für 30° ist graphisch extrapoliert¹⁴⁾, wobei gefunden ist (g-Mol pro 1000 g H_2O):

Lösung Nr. 1 (P_1):

1,20 NaHCO_3 , 7,62 NH_4Cl und 0,08 NaCl .

Lösung Nr. 2 (P_2):

0,28 NaHCO_3 , 4,70 NH_4Cl und 4,05 NaCl .

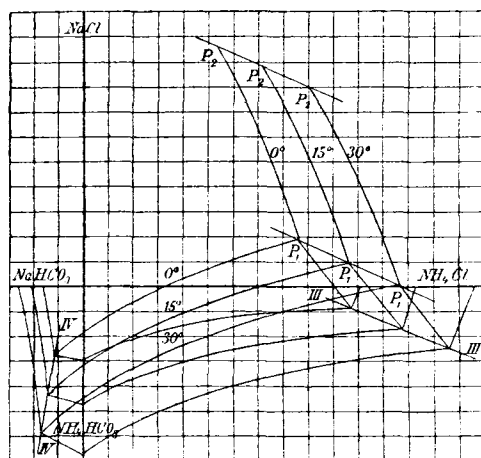
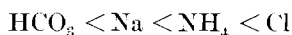


Fig. 5.

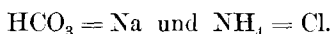
Beim Vergleichen der Fig. 2 und 5 ist leicht zu bemerken, daß die Verschiebung des Punktes P_2 mit der Temperatur gänzlich durch die Bewegung des Punktes II (Fig. 2) bestimmt wird. Der Punkt P_1 ist hauptsächlich von der Löslichkeitsveränderung von

¹⁴⁾ Ich halte es nicht für unmöglich, Bestimmungen auch bei 30° durchzuführen; es sind sogar damit keine großen experimentellen Schwierigkeiten verbunden. Natürlich werden diese Bestimmungen nicht genau genug sein; da sie außerdem für meine Zwecke keine große Bedeutung darbieten, so habe ich mich mit der Extrapolation begnügt.

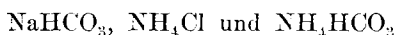
NH_4Cl und NH_4HCO_3 abhängig. Bei weiterer Temperaturerhöhung (bis ungefähr 32°) fällt die Horizontalprojektion des Punktes P_1 mit der NH_4Cl -Achse zusammen. Bei dieser Temperatur geht unsere oben gegebene Ungleichung:



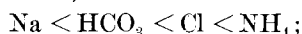
in zwei Gleichungen über, und zwar:



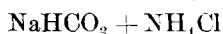
Von hier ab geht unsere inkongruent gesättigte Lösung Nr. 1 in die kongruent gesättigte über, weil jetzt in der Lösung und am Boden dieselben Salze



vorhanden sind; hier haben wir:



also die Glieder der Ungleichung haben ihre Plätze gewechselt. Dieser Umstand ist von großer praktischer Bedeutung, wie wir weiter sehen werden. Von der Temperatur 32° aufwärts sind (natürlich bei entsprechendem Kohlensäuredruck) die gesättigten Lösungen des Salzpaars



allein möglich. Bei 32° enthält eine solche gesättigte Lösung etwa 1,36 g Mol NaHCO_3 und 7,95 g Mol NH_4Cl .

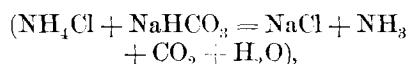
Wenn wir jetzt von rein theoretischen Betrachtungen zu den praktischen Folgerungen übergehen, so finden wir ganz bestimmte Fragen zu beantworten, von welchen Faktoren und in welchem Maße hängt die Ausbeute des Produktes (NaHCO_3 fest) ab? Welchen Einfluß üben auf diese Ausbeute die Konzentration der Lösungen und die Temperatur aus? Wie ist bei gegebenen Bedingungen die mögliche Ausbeute? Unsere Untersuchung gibt auf alle diese Fragen ganz genaue Antworten.

Wenn wir eine Kochsalzlösung von bestimmter Konzentration nehmen und einem doppelten Austausch mit Ammoniumcarbonat aussetzen (sei es in Form des festen Salzes oder nach Bildung durch Carbonisation der ammoniakalischen Salzlösung), so bekommen wir nach dem Absetzen von Natriumbicarbonat eine Lösung mit irgend welchem Gehalt an NaCl , NH_4Cl und NaHCO_3 . Diese Reaktion kann man direkt, wie eben gezeigt, oder in umgekehrter Richtung untersuchen; im letzten Falle muß man nämlich die Löslichkeitsverhältnisse studieren. Ich wählte den zweiten Weg. Daß in beiden Fällen, ob wir von dem System

$\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ oder von $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$

ausgehen, das Gleichgewicht bei ganz ähnlichen Bedingungen eintritt, das bedarf eigentlich keines Beweises, ist aber trotzdem von mir für einige Fälle experimentell nachgeprüft worden.

Da alles in Lösung bleibende NaHCO_3 bei der weiteren Verarbeitung der Mutterlaugen zwecks Wiedergewinnung des Ammoniaks verloren wird



so ist es vom praktischen Standpunkte ganz zweckmäßig, alles Natrium in den Mutterlaugen als NaCl und alles Ammonium zwischen NH_4HCO_3 und NH_4Cl verteilt zu betrachten. Den Prozeß der doppelten Umsetzung kann man in unserem Falle von zwei Seiten charakterisieren: 1. in bezug auf die Kochsalzausnutzung und 2. in bezug auf die Ammoniak-(oder NH_4HCO_3 -)ausnutzung. Wenn die nach vollendeter Reaktion bleibende Lösung auf 1000 g Wasser HCO_3 , Cl , NH_4 und Na g-Äquiv. der entsprechenden Ionen enthält¹⁵⁾, so nenne ich den Utilisationskoeffizienten des Natriums den Bruch:

$$U_{\text{Na}} = \frac{100(\text{Cl} - \text{Na})}{\text{Cl}}$$

und den Utilisationskoeffizienten des Ammoniaks:

$$U_{\text{NH}_4} = \frac{100(\text{NH}_4 - \text{HCO}_3)}{\text{NH}_4}.$$

Da alles Cl und alles Na in unseren Lösungen vom NaCl stammen, so ist es selbstverständlich, daß die Differenz $(\text{Cl} - \text{Na})$ äquivalent dem in fester Form ausgeschiedenen Natrium ist; und die oben gegebene Formel gibt diese Menge in Prozenten des ursprünglichen Natriums. Dasselbe gilt für die zweite Formel, welche uns den Prozentsatz des ausgeschiedenen Radikals HCO_3 gibt; da aber immer $\text{HCO}_3 = \text{NH}_4$, so gibt die Formel die Prozente des nützlich verwandten Ammoniaks.

Wir wollen jetzt von diesem Standpunkte unsere zwei Lösungen P_1 und P_2 , sowie nur mit zwei Salzen gesättigte Lösungen auf den Kurven P_1P_2 und P_1IV betrachten. In nachstehender Tabelle 8 entsprechen die Nummern denjenigen der vorangehenden Tabelle 7; die Zahlen in den Rubriken NaCl und NH_4HCO_3 geben die Mengen dieser Salze, welche verwendet werden sollen, um gegebene Lösungen zu erhalten.

¹⁵⁾ HCO_3 wurde durch Titrieren mit Schwefelsäure (Methylorange) bestimmt; Cl mit Silberlösung; Na , wie oben gezeigt, in Form von NaCl ; NH_4 durch Differenz.

Tabelle 8.

Nr. •	Genommen auf 1000 g H ₂ O		Erhaltene Lösungen g-Äquiv. pro 1000 g H ₂ O				U _{Na} %	U _{NH₄} %
	NaCl	NH ₄ HCO ₃ /NH ₃	HCO ₃	Cl	Na	NH ₄		
Lösungen auf der Kurve P ₂ P ₁ .								
P ₂	479	295 / 63,4	0,18	8,17	4,62	3,73	43,4	95,1
1	448	360 / 77,5	0,31	7,65	3,39	4,56	55,7	93,4
2	417	431 / 92,7	0,51	7,13	2,19	5,45	69,2	90,5
Lösungen auf der Kurve P ₁ IV.								
P ₁	397	496 / 106,8	0,93	6,79	1,44	6,28	78,8	85,1
3	351	446 / 96,1	0,99	6,00	1,34	5,65	77,7	82,5
4	316	412 / 88,6	1,07	5,41	1,27	5,21	76,4	79,5
5	294	389 / 83,6	1,12	5,03	1,23	4,92	75,5	75,1
6	234	327 / 70,4	1,30	4,00	1,16	4,14	71,0	68,6

Die zweiten Ziffern in der NH₄HCO₃/NH₃-Kolonne geben NH₃ in Grammen. Die Betrachtung dieser Zahlen führt uns zu einigen Schlüssen von großer praktischer Bedeutung. Beginnen wir von der Kurve P₂P₁. Hier haben wir vier Lösungen zu vergleichen, da P₁ als Grenzpunkt auch auf dieser Kurve liegt. Die Kurve P₂P₁ charakterisiert, wie wir gesehen haben, mit NaHCO₃ und NH₄Cl gesättigte Lösungen. Bei ihrer Untersuchung finden wir Antworten auf folgende Fragen: 1. wie ist die Arbeit zu leiten, um nach dem NaHCO₃-Absetzen eine mit NH₄Cl gesättigte Lösung zu erhalten? 2. Welchen Einfluß übt in diesem Falle das Molekularverhältnis zwischen NaCl und NH₄HCO₃ (oder NH₃) auf den Grad der Utilisation von Natrium und Ammonium aus?

Wir sehen, daß die Lösungen der Kurve P₂P₁ in solchen Fällen erhalten werden, wo ein verhältnismäßig sehr großer Überschuß von NaCl vorhanden ist, und zwar ändert sich das Verhältnis NaCl:NH₃ für unsere Lösungen wie 2,19 — 1,68 — 1,31 — 1,08 (NH₃ = 1). Je mehr die Masse des NaCl überwiegt, desto vollständiger ist die NH₃-Utilisation, nämlich im Punkte P₂ 95,1%; je mehr die Massen der reagierenden Stoffe sich ausgleichen (je mehr der Einfluß der NH₄HCO₃-Masse hervortritt), desto vollständiger wird die Na-Utilisation, desto mehr vom NaCl wird in NaHCO₃ übergeführt; aber dabei wird der Grad der NH₄HCO₃-Ausnutzung erniedrigt (d. h. mehr vom NaHCO₃ bleibt in der Lösung).

Die Kurve P₁ IV charakterisiert mit NaHCO₃ und NH₄HCO₃ gesättigte Lösungen; ihre Untersuchung zeigt uns: 1. wie die Arbeit zu leiten ist, damit nach dem NaHCO₃-Absetzen eine mit NH₄HCO₃ gesättigte Lösung bleibt; 2. von welchem Einfluß hier das Mengenverhältnis zwischen NaCl und NH₄HCO₃ auf den Grad der Na- und NH₃-Utilisation ist.

Hier bemerken wir vor allem den Um-

stand, daß bei großem Unterschied in den absoluten Mengen von NaCl und NH₄HCO₃ auf dasselbe Quantum Wasser, deren Molekularverhältnis sich nur sehr langsam ändert (von P₁ beginnend; NH₃ = 1) 1,08 — 1,06 — 1,04 — 1,02 — 0,97. Während diese Differenzen nur sehr wenig auf den Grad der Na-Utilisation wirken, üben sie auf den Grad der NH₃-Utilisation einen merklichen Einfluß aus. Auf dieser Kurve zwischen Nr. 5 und Nr. 6 liegt ein Punkt (Durchschneidung der Horizontalprojektion P₁ IV mit der NH₄Cl-Achse), für den wir durch Interpolation NaHCO₃ = 1,14 und NH₄Cl = 4,57 g-Mol. pro 1000 g H₂O finden. Hier ist U_{Na} = U_{NH₄} = 75%.

Auf der Kurve P₁ IV, von P₁ beginnend, vermindern sich also allmählich sowohl U_{Na}, als auch U_{NH₄}; vom Punkte, wo diese beiden Koeffizienten gleich 75% sind, verlieren die Lösungen praktische Bedeutung. Utilisationskoeffizienten, 75%, werden bei doppeltem Austausch von 267 g NaCl und 361 g NH₄HCO₃ (77,7 g NH₃) auf 1000 g Wasser erhalten.

Bei Betrachtung der letzten Tabelle bemerken wir, daß U_{Na}, d. h. % der gesamten Menge vom genommenen Salz, die in festes Bicarbonat umgewandelt ist, von IV bis P₁ allmählich wächst; von seinem Maximum in P₁ wird es allmählich auf der Kurve P₁P₂ vermindert. Diese Verminderung kann man noch weiter auf der Kurve P₂I (Lösungen mit NaHCO₃ und NaCl gesättigt bei veränderlichem Gehalt an NH₄Cl) verfolgen.

Was U_{NH₄} betrifft, so wächst er vom Punkte IV (also im Grenzfall von O) allmählich auf den Kurven IVP₁, P₁P₂ und weiter auf der Kurve P₂I (im Grenzfall bis 100%). Übrigens hat die Kurve P₂I schon keine praktische Bedeutung mehr.

Der Punkt P₁ gibt folglich bei gegebener Temperatur das Maximum der Kochsalzausnutzung. Obgleich die U_{Na} auf beiden Kurven in der Nähe von P₁ gleich sein können, haben dabei die U_{NH₄} ganz verschiedene Werte.

Kochsalz ist in der Ammoniaxsoda-

fabrikation ein sehr billiges Material; ein etwas größerer oder kleinerer Grad seiner Utilisation übt keinen merklichen Einfluß auf die Kosten des Produktes aus; demgegenüber ist Ammoniak ein verhältnismäßig kostbares Material; es wird zwar regeneriert, aber jede Regeneration ist mit einigem Verluste dieses Stoffs verbunden. Es liegt im Interesse der Fabrikation, eine möglichst vollständige Ausnutzung des Ammoniaks in jeder einzelnen Operation zu erzielen. Nehmen wir zwei Lösungen mit ungefähr gleichem U_{Na} , und zwar Nr. 2 auf der Kurve P_2P_1 und Nr. 6 auf P_1IV . Im ersten Falle sind 90,5% vom genommenen NH_4HCO_3 zum Ausscheiden von festem $NaHCO_3$ ausgenutzt, im zweiten nur 68,6%. Von diesem Standpunkte aus betrachtet ist es unbestreitbar vorteilhafter, sich auf der Kurve P_1P_2 zu halten, d. h. mit großem Überschuß von Kochsalz zu arbeiten. Dieser Umstand wurde schon seit lange rein empirisch bemerkt. Das Zusetzen von frischem Salz in die Fällungsapparate wurde bekanntlich von Solvay und anderen vorgeschlagen; später hat darauf Schreib¹⁶⁾ hingewiesen. Es scheint aber, daß die Fabriken von diesem Verfahren zurückgekommen sind¹⁷⁾. Ich möchte darauf aufmerksam machen, daß bei unberechnetem Überschuße des Kochsalz aus der Lösung einen Teil des NH_4Cl verdrängt; im Grenzfall nähern wir uns dem Punkte P_2 . Bei dem darauf folgenden Calcinieren tritt $NaHCO_3$ in doppelte Umsetzung mit NH_4Cl ein, wobei eine entsprechende Menge $NaCl$ sich bildet, d. h. minderwertige Soda erhalten wird. Aber bei genauer Kontrolle und immer berechneter Kochsalzzugabe verschwindet jede Möglichkeit der NH_4Cl -Ausscheidung.

Wenn im Gegenteil ein solches Zusammen-

treffen der Umstände vorhanden wäre, daß das Kochsalz verhältnismäßig kostbar, und Ammoniak billig wäre, so hätten wir Ursache, uns näher der Kurve P_1IV zu halten, d. h. eine mit NH_4HCO_3 gesättigte Endlauge zu erhalten. Wenn wir von mit NH_4Cl oder NH_4HCO_3 gesättigten Lösungen sprechen, so können wir vom praktischen Standpunkte für dieselben „fast gesättigte“ Lösungen setzen; mit anderen Worten, man kann die Arbeit so leiten, daß die Grenze, bei der die Ausscheidung von NH_4Cl oder NH_4HCO_3 beginnt, nicht überschritten wird. Natürlich ist das mit großem Aufwand an Aufmerksamkeit bei der Arbeit verknüpft.

Bis jetzt haben wir die mit zwei Salzen gesättigten Lösungen betrachtet, d. h. die Bedingungen der $NaHCO_3$ -Ausscheidung in solchen Fällen untersucht, wo die zurückbleibende Flüssigkeit außer $NaHCO_3$ noch mit NH_4Cl oder NH_4HCO_3 gesättigt war. In den Fabriken werden jedoch bei der Carbonisation von mit $NaCl$ gesättigten ammoniakalischen Lösungen gewöhnlich (oder am häufigsten) Lösungen erhalten, welche nur mit $NaHCO_3$ gesättigt sind. Unsere Untersuchung wäre unvollständig, wenn wir diesen Fall außer acht ließen. Derartige Lösungen werden bei uns durch die große Fläche P_1P_2IIV charakterisiert. Natürlich sind hier die verschiedensten Kombinationen möglich. Aus rein praktischem Grunde beschränke ich mich mit der Untersuchung einiger Fälle der mit $NaCl$ gesättigten ammoniakalischen Lösungen.

Zuerst möchte ich auf eine schon oben erwähnte technische Untersuchung von Schreib hinweisen¹⁸⁾. Der Autor carbonisierte mit $NaCl$ gesättigte Ammoniaklösungen und bekam folgende Resultate (bei 18°).

Tabelle 9.

Nr.	Grade Baumé	Ursprüngl. Lösung g im Liter		Grad der Um- setzung	Nr.	Grade Baumé	Ursprüngl. Lösung g im Liter		Grad der Um- setzung
		NH_3	$NaCl$				NH_3	$NaCl$	
4	19,1	59	279	62,5	10	17,4	89	258	73,6
7	18,9	66	273	63,1	11	14,4	115	243	73,6
9	18,4	72	272	67,8	12	13,4	132	235	62,0

Folgende Versuche wurden von Schreib mit verdünnten Lösungen ausgeführt, die in

bezug auf den Ammoniakgehalt den gleichen Nummern in der vorigen Tabelle entsprechen.

(Nr. 8 in der vorigen Tabelle enthielt 68 g NH_3 und 274 g $NaCl$; Grad der Ums. 67,6)	
Nr. 4*	15,8° Bé. 59 g NH_3 229 g $NaCl$ 69,1
Nr. 8*	13,6 68 205 70,3
Nr. 9*	14,8 72 226 70,5

¹⁶⁾ Diese Z. 1888, 283.

¹⁷⁾ Darauf weist hin Bradburn in einem der ersten Hefte dieser Z. für das Jahr 1898. Vgl. auch Lunge, Sodaindustrie 3, 52; auch E. Sorel, La grande industrie chimique minérale

1904, 477. Im letztgenannten Werke finden wir zum ersten Male die Mitteilung der Ursache, weshalb das erwähnte Verfahren aufgegeben wurde.

¹⁸⁾ Schreibs Grad der Umsetzung ist mit meinem U_{Na} identisch.

Ich habe alle Zahlen auf 1000 g H₂O umgerechnet; dann haben wir:

Tabelle 10.

Nr.	Dichte	Auf 1000 g H ₂ O		Nr.	Dichte	Auf 1000 g H ₂ O		Nr.	Dichte	Auf 1000 g H ₂ O	
		NH ₃	NaCl			NH ₃	NaCl			NH ₃	NaCl
4	1,153	72,4	336	10	1,137	112,6	326	4*	1,124	70,5	273
7	1,151	81,3	336	11	1,112	152,5	320	8*	1,105	81,7	246
9	1,146	89,6	340	12	1,102	179	320	9*	1,114	88,2	265

Beim Vergleichen dieser Zahlen mit den Zahlen unserer Tabelle 8 sehen wir ohne weiteres, daß hier in Nr. 10, 11 und 12, sowie 8* und 9* wir mit NaHCO₃ und NH₄HCO₃ gesättigte Lösungen vor uns haben. Die ersten drei Fälle liegen zwischen Nr. 3 und Nr. 4 auf meiner Kurve P₁IV; für sie alle ist (in runden Zahlen) U_{Na} = 76,5% und U_{NH₄} = 80%; für Nr. 8* finden wir mittels Interpolation U_{Na} = 74%, U_{NH₄} = 72%; Nr. 9* fällt mit unserem Punkt U_{Na} = U_{NH₄} = 75% zusammen. Es ist klar, daß bei sämtlichen Versuchen Schreibs die Carbonisation nicht vollständig gewesen ist, d. h. daß nicht alles Alkali in die Form RHCO₃ übergeführt wurde.

Für uns sind besonders die Fälle Nr. 4, 7 und 9 von Wichtigkeit. Diese Lösungen stehen, worauf Schreib und andere hinweisen, in nächster Beziehung zur industriellen Praxis. Ich habe diese Fälle direkt untersucht. Gewogene Mengen von NaCl, NH₄HCO₃ und H₂O wurden in geschlossenen Gefäßen während mehrere Stunden im Thermostaten bei 15° geschüttelt. Da alles Chlor aus NaCl und alles Ammonium aus NH₄HCO₃ in allen drei Fällen in Lösung übergegangen sind, so schließen wir, daß die doppelte Umsetzung bis zum Ende gebracht wurde; es folgt auch daraus, daß diese Lösungen weder mit NH₄Cl, noch mit NH₄HCO₃ gesättigt waren. Ich habe gefunden:

Tabelle 11.

Nr.	Genommen auf 1000 g H ₂ O		Lösungen erhalten								U _{Na} %	U _{NH₄} %	
			Dichte	g-Äquiv. in 1 Liter				g-Äquiv. pro 1000 g H ₂ O					
	NaCl	NH ₄ HCO ₃ , NH ₃		HCO ₃	Cl	Na	NH ₄	HCO ₃	Cl	Na	NH ₄		
4	336	336/72,4	1,120	0,50	4,74	1,78	3,46	0,61	5,79	2,17	4,23	62,5	85,6
7	336	377/81,3	1,115	0,64	4,65	1,47	3,82	0,79	5,75	1,81	4,73	68,5	83,3
9	340	416/89,6	1,113	0,77	4,67	1,25	4,19	0,96	5,85	1,56	5,25	73,4	81,7

Also ist nur für Nr. 4 Schreibs Bestimmung des Grades der Umsetzung richtig.

In nachstehender Tabelle sind die Analysenergebnisse auf entsprechende Salze umgerechnet.

Tabelle 12.

Nr.	g-Mol in 1 Liter Lösung			g-Mol. auf 1000 g H ₂ O		
	NaHCO ₃	NaCl	NH ₄ Cl	NaHCO ₃	NaCl	NH ₄ Cl
4	0,50	1,28	3,46	0,61	1,56	4,23
7	0,64	0,83	3,82	0,79	1,02	4,73
9	0,77	0,48	4,19	0,96	0,60	5,25

Indem wir jetzt die Lage dieser Lösungen auf der Horizontalprojektion unserer Fläche P₁P₂IIV (Fig. 3) bestimmen, finden wir, daß diese mit Sternen bezeichneten Punkte auf einer fast parallel zu P₁P₂ verlaufenden Kurve liegen. Die Lösung Nr. 4 ist vom praktischen Standpunkt schon als unvorteilhaft zu betrachten. Von praktischer Bedeutung ist nur der gestrichene Teil des Feldes P₁P₂IIV; je näher wir zu der Kurve P₁IV herankommen, desto vollständiger ist die Kochsalzausnutzung; je mehr wir uns der

Kurve P₁P₂ nähern, desto vollständiger die Ammoniakausnutzung. Ich habe keine Absicht, dieses von mir begrenzte Feld näher zu untersuchen¹⁹⁾. Das ist die Sache der Praktiker, welche in jedem einzelnen Falle den für ihre Zwecke passendsten Weg finden können.

¹⁹⁾ Jedoch ist zu bemerken, daß in meiner Arbeit alle Elemente vorhanden sind, um eine ausführliche Tabelle der U_{Na}- und U_{NH₄}-Werte für die verschiedensten Mengenverhältnisse von NaCl und NH₄HCO₃(NH₃) zusammenzustellen.

Wir gehen jetzt zur Betrachtung des Temperatureinflusses über. Wenn wir die direkt gewonnenen Zahlen für 0 und 15° und die graphisch extrapolierten Zahlen für 30° zusammenstellen, so haben wir für Lösungen Nr. 1 (Punkt P₁):

	0°	15°	30°
U _{Na} =	73,6%	78,8%	83,4%
U _{NH₄} =	88,0%	85,1%	84,1%

Also nimmt mit steigender Temperatur die Natriumbicarbonatausbeute zu, die Ammoniakausnutzung ab. Wie oben erwähnt, ändert sich bei einer Temperatur von etwa 32° die Konstitution der Lösungen Nr. 1 derart, daß in ihnen der Natriumchloridgehalt „verschwindet“. Für 32° haben wir nämlich:

$$U_{Na} = U_{NH_4} = 84\%.$$

Da weiter U_{Na} abnimmt, so gibt es zwischen 30 und 35° ein Temperaturoptimum für die Natriumbicarbonatausbeute. Mit anderen Worten, der höchste erreichbare Grad der Umsetzung bei unserer Reaktion beträgt 84%, und zwar kann man bei 32° 84% des angewandten Kochsalzes in Form von NaHCO₃ niederschlagen.

Von der Temperatur 32° an beginnt auch die Existenz von nur mit NaHCO₃ und NH₄Cl allein gesättigten Lösungen. Es ist wahrscheinlich, daß das Temperaturoptimum auch für diese Lösungen existiert. Das ist von den Löslichkeitsverhältnissen abhängig. Wenn wir für die gemeinsame Löslichkeit die Zahlen für die Einzellöslichkeiten der Salze bei 45° nehmen, so finden wir:

$$U_{Na} = 81,6\%,$$

was das Temperaturoptimum bestätigt.

Für die Lösungen Nr. 2 (Punkt P₂) haben wir:

	0°	15°	30°
U _{Na} =	34,6%	43,4%	50,8%
U _{NH₄} =	95,6%	95,1%	94,1%

Also auch für diese Lösungen (und überhaupt für die ganze Kurve P₁P₂) steigt die Natriumbicarbonatausbeute mit steigender Temperatur; dagegen nimmt die Ammoniakausnutzung auch hier allmählich ab.

Auf der Fig. 5 sehen wir, daß die für uns nutzbare Fläche P₁P₂IIV mit der Temperaturerhöhung immer vergrößert wird; die Verschiebung der Kurven P₁IV und P₁P₂ bedingt die Möglichkeit vollständiger Kochsalzausnutzung. Natürlich gelten alle diese Schlüsse nur dann, wenn sowohl die Reaktion selbst wie auch die Filtration (d. h. Trennung des niedergeschlagenen Bicarbonats) bei einer und derselben Temperatur ausgeführt werden; die Lösung,

die bei 30° z. B. nicht mit NH₄HCO₃ und NH₄Cl gesättigt ist, kann bei 15—20° übersättigt sein. Bei der Auswahl der Proportionen der reagierenden Stoffe muß man daher die niedrigste vorkommende Temperatur (Temperatur des Absetzens oder der Filtration) berücksichtigen.

In der industriellen Praxis carbonisiert man die Lösungen gewöhnlich bei ungefähr 30° (bei dieser Temperatur findet die Hauptreaktion statt), damit die Fällung des Natriumbicarbonats nicht in schlammiger, schlecht filtrierbarer, sondern in grobkristallinischer Form erfolgt²⁰). Dagegen darf später, wenn die Hauptfällung beendet ist, die Abkühlung eine stärkere sein. Jedenfalls wird das Absetzen oder Filtrieren bei 15—20° ausgeführt. Also können alle unsere Ergebnisse für 15° direkt als Normen für die Praxis dienen.

Theoretisch ist es möglich, bei 15—20° 79—80% des genommenen Kochsalzes in Form von NaHCO₃ niederschlagen (Punkt P₁). Natürlich wird der praktische Grad der Utilisation immer niedriger sein; aber 75% sind immer erreichbar. Wenn man noch den Verlust beim Bicarbonatauswaschen in Betracht zieht, so kann man als praktisch erreichbare Ausbeute 70% annehmen.

Theoretisch ist es möglich, bei gewöhnlicher Temperatur 100 Teile Na₂CO₃ aus 138 Teilen NaCl darzustellen; praktisch (bei U_{Na} = 75%) wächst der Salzverbrauch bis 158 Teile. Die Mehrzahl der Fabriken verbraucht im Mittel 200 Teile, nicht selten sogar 210—220 Teile NaCl auf 100 Teile Na₂CO₃. Nur bei genauer Kontrolle des Prozesses und bei streng eingehaltenen Mengenverhältnissen der reagierenden Stoffe kann man die Arbeit in mehr ökonomischer Weise leiten. Doch weise ich nochmals darauf hin, daß die bestmögliche Ausnutzung des Kochsalzes nicht der einzige (und oft nicht der wichtigste) Faktor ist, der die Rentabilität eines Betriebes bestimmt. Vom rein chemischen Standpunkte kann ich das sogenannte „Solvay-Verfahren“, d. h. Carbonisation der ammoniakalischen Salzlösung keineswegs für die beste Form des Ammoniaksodaprozesses halten. Es wäre rationeller, direkt Kochsalz in fester Form oder in Lösung mit festem Ammoniumbicarbonat zusammen zu bringen (späteres Verfahren von Schlösing).

Diese Arbeit wurde in St. Petersburg von mir geplant und im Ostwaldschen

²⁰) Lunge, Handbuch d. Sodaindustrie 3, 68; vgl. auch E. Sorel, loc. cit. 500 und 501.

Physikalisch-Chemischen Institute zu Leipzig im Wintersemester 1903/1904 ausgeführt. Für wertvolle Ratschläge bin ich Herrn Prof. Dr. R. Luther, zu Dank verpflichtet.

Zur Theorie des Bleikammerprozesses.

Von G. LUNGE.

(Eingeg. d. 26./9. 1904.)

Unter dem Titel „Zur Theorie des Bleikammerprozesses“ hat F. Raschig bei der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 28./5. 1904 in Heidelberg einen Vortrag gehalten, der im 38. Heft dieser Zeitschrift, S. 1398 ff., zum Abdruck gekommen ist. Jener Vortrag hat bei den Zuhörern in der Versammlung reichlichen Beifall gefunden, und mit vollem Rechte, wie dies auch der bloße Leser desselben heut beurteilen kann, obwohl auf ihn natürlich nicht der Reiz der sympathischen Art des völlig frei sprechenden Redners und die Anschauung einer langen Reihe von glänzenden Experimenten wirkt. Denn auch in der gedruckten Abhandlung kann man die formvollendete Weise wahrnehmen, in der der Forscher dem Zuhörer oder Leser die allmähliche Entwicklung und Klärung seiner Ideen in geradezu dramatisch wirkender Steigerung nahe bringt und ihn in seinen innersten Gedankengang einzuführen scheint, und auch in ihr kommt die Fülle von Ideen zutage, welche eine verlockende Perspektive auf ganz neuartige Stickstoffverbindungen eröffnet, die allerdings bis jetzt nur durch einen Schleier sichtbar sind.

Ich habe Raschigs Vortrag beigewohnt und habe mich dem am Schlusse desselben gespendeten Beifalle angeschlossen, in Würdigung der eben erwähnten glänzenden Vorzüge. Die diesen gegenüberstehenden Schattenseiten mußte ich freilich, wie man leicht begreifen wird, wohl früher und klarer als viele der Anwesenden erkennen, aber da die Sitzung schon eine volle Stunde über die programmgemäße Schlußzeit hinaus gedauert hatte, und die Zuhörer dem inzwischen schon an anderer Stelle begonnenen Festmahle zustrebten, so konnte nicht davon die Rede sein, daß ich gleich damals meine Einwendungen begründet und dadurch vielleicht eine lange dauernde Diskussion entfesselt hätte; ich mußte mir im Stillen vorbehalten, nach Drucklegung der Abhandlung zu Worte zu kommen, was jetzt geschieht.

Die erste Einwendung, die ich zu machen habe, ist gegen den Titel des Vortrages gerichtet. Von der Theorie des Bleikammerprozesses ist in der ausgedehnten Abhandlung

Raschigs nur an ganz wenigen Stellen die Rede. Sie behandelt im großen und ganzen dasselbe Feld wie vor 17 Jahren seine Erstlingsarbeit (Liebigs Annalen **241**, 161), in der die schöne Entdeckung seiner einfachen und billigen Darstellungsmethode des Hydroxylamins zutage trat, neben einer Menge von anderen Beobachtungen und Schlüssen über die Reaktionen zwischen Sulfiten und Nitriten und zwischen wässerigen Lösungen der betreffenden Säuren. Daneben machte er damals auch den Versuch der Anwendung dieser Reaktionen auf den doch unter ganz anderen Umständen verlaufenden Bleikammerprozeß. Die Unhaltbarkeit dieses Versuches habe ich bald darauf (Berl. Berichte 1888, 67 und 3223) eingehend nachgewiesen, ohne daß hiergegen in diesen 17 Jahren eine Verteidigung der Raschigschen Theorie des Bleikammerprozesses auch nur versucht worden wäre. Dies geschieht allerdings jetzt in dem Vortrage Raschigs, aber der weitaus größte, wichtigste und wertvollste Teil desselben handelt von gänzlich verschiedenen Dingen, so daß der obige Titel als ein irreleitender bezeichnet werden muß.

Diese Einwendung mehr formaler Natur würde ich aber wahrlich nicht erheben, wenn ich nicht auch gewichtige sachliche Einwendungen gegen Raschigs Theorie auch in ihrer jetzigen Gestalt zu machen hätte; die übrigen Teile seines Vortrages lasse ich hier ganz unberührt.

In erster Linie wird es wohl nicht nur mich, sondern jeden anderen sachkundigen Hörer und Leser befremdet haben, daß in Raschigs langer Abhandlung weder mein Name, noch die von mir früher gegen seine Theorie erhobenen Ausstellungen auch nur mit einem Worte erwähnt werden. Daß Raschig diesmal davon Abstand nehmen wollte, mir in ähnlichem Tone gegenüber zu treten, wie er es vor vielen Jahren (Lieb. Ann. **248**, 123) getan hatte, erkenne ich gern an; unter den obwaltenden Umständen war dies wohl von vornherein erklärlich, ja selbstverständlich. Aber diese lobenswerte Zurückhaltung von schroffer, persönlicher Polemik durfte doch nicht dahin führen, daß auch meine gegen die erwähnte Theorie gerichteten sachlichen Einwände vollkommen übergangen wurden, obwohl diese noch heut genau ebenso wie damals zutreffen, während doch z. B. Divers' abweichende Ansichten über andere Teile von Raschigs Arbeiten ganz ausführlich berücksichtigt werden. Daß dieses tiefe Schweigen nicht etwa dadurch erklärt werden kann, daß meine Einwände zu unbedeutend und nebensächlich gewesen wären,