

Sowohl bei dem außerordentlich leicht mit Königswasser zersetzlichen internationalen Pyritmuster, besonders aber bei einer anderen, schwer zersetzlichen Pyritprobe spanischer Herkunft, hatten wir die Beobachtung gemacht, daß nach Verdampfung der Salpetersäure nach der Aufnahme des Rückstandes mit Salzsäure in größerer oder geringerer Menge ein zarter, schwefelgelber Rückstand blieb. Anfangs hielten wir ihn wirklich für abgeschiedenen Schwefel, es gingen davon aber immer nur minimale Spuren mit Benzol in Lösung. Die nähere Untersuchung — auf Einzelheiten will ich nicht näher eingehen, die ganze Arbeit soll später ausführlich veröffentlicht werden — hat ergeben, daß dieser schwefelgelbe Rückstand aus basisch schwefelsaurem Eisenoxyd besteht, das sich unter gewissen Bedingungen in beträchtlicher Menge bildet und, wenn man beim Aufnehmen mit Salzsäure nicht erst mit der konz. Säure erwärmt, bevor man heißes Wasser zusetzt, sich nicht wieder auflöst. Die in ihm enthaltene Schwefelsäure entgeht dann der Wägung und läßt daher den Gehalt eines Pyrits an Schwefel zu niedrig finden.

Bei dem internationalen Pyritmuster bleiben die von den internationalen Analytikern u. a. von L u n g e selbst gefundenen Zahlen um mehr als $\frac{1}{2}\%$ hinter der Wirklichkeit zurück. Bei anderen Pyriten haben wir Differenzen bis zu 2% gefunden.

Ich hoffe, daß meine Ausführungen den einen oder anderen von Ihnen veranlassen werden, gegebenenfalls sich der geschilderten Verbrennungsmethode zu bedienen; ich möchte dann jedoch raten, bei den ersten Verbrennungen nicht gleich, wie das leider sehr beliebt ist, die größte Geschwindigkeit anzustreben, sondern sich erst in einigen Probeanalysen eine gewisse Übung anzueignen.

Im übrigen wiederhole ich die schon oft ausgesprochene Bitte, solche Substanzen, bei deren Verbrennung, zumal bei Anwendung von Kupferoxyd, Schwierigkeiten eintreten, mir zuzuschicken; ich bin immer gern bereit, die Analyse auszuführen, bisher sind wir noch auf keinen Körper gestoßen, dessen Verbrennung nicht möglich war.

In der Diskussion bemerkte Herr Prof. Dr. Beckmann, daß die Methode bei Beobachtung besonderer Bedingungen für alle Fälle brauchbare Resultate ergeben hat. Aus dem Vortrage geht hervor, daß auch im Dennstedtschen Laboratorium wiederholt Schwierigkeiten zu bekämpfen waren. Der Vortragende wird gebeten, im Interesse der Einführung der Methode in wissenschaft-

lichen Laboratorien, wo oft Substanzen von verschiedenem Verhalten hintereinander verbrannt werden müssen, Vorprüfungsverfahren zu veröffentlichen, durch welche der Praktikant die Modifikationen der Methode erfährt, welche für sein Präparat zur Anwendung zu kommen hat. Die Objektivität des Vortragenden wird bestätigt durch Empfehlung des Heräusschen Ofens mit Elektrizitätsbenutzung, welcher als Konkurrenz für seinen Ofen gelten kann.

Der Vortragende erwidert, daß die aufgetretenen Schwierigkeiten, wie sie bei einigen Substanzen wohl einmal eintreten können, sich immer noch leicht haben überwinden lassen. Es gibt eine einfache Vorprüfung, um die Natur jeder Substanz und die Art, wie man sie bei der Verbrennung zu behandeln hat, festzustellen, indem man eine Spur davon im Reagensglase erwärmt, und Schmelzpunkt, Flüchtigkeit, Gasentwicklung usw. beobachtet. Der Redner sagt aber zu, den von Herrn Prof. Beckmann geäußerten Wunsch bei späteren Veröffentlichungen noch besonders zu berücksichtigen, weist aber schon jetzt darauf hin, daß bei doppelter Sauerstoffzuführung, die Herr Prof. Beckmann jedenfalls noch nicht versucht habe, auch bei Substanzen unbekannten Verhaltens bei einiger Vorsicht die Verbrennung gar nicht mißlingen könne.

Der nach den Angaben des Redners von Heräus für diese Methode umgebaute elektrische Ofen ist überall da, wo es auf die ersten Anschaffungskosten nicht ankommt, sehr zu empfehlen. Der Stromverbrauch ist minimal.

Über Kaustizierung.

Von G. BODLÄNDER, herausgegeben von
R. LUCAS.¹⁾

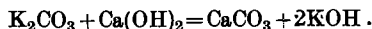
(Eingeg. d. 11./5. 1905.)

Der Prozeß der Kaustizierung von Alkalicarbonaten durch Ätzkalk ist einer der ältesten chemisch-technischen Verfahren und scheinbar eines der einfachsten. Die folgende Untersuchung, deren experimenteller Teil von Herrn Liban bearbeitet wurde, soll zeigen, inwieweit die Anwendung physikalisch-chemischer Theorien und Arbeitsmethoden zum Verständnis dieses Prozesses beitragen und

¹⁾ Herrn Prof. Dr. Bodländer war es leider nicht mehr vergönnt, die Ergebnisse seiner Untersuchung in dieser Zeitschrift, wie es sein Wunsch war, niederzulegen. Da Herr Ignatius Liban, der den experimentellen Teil übernommen inzwischen abgeschlossen, und mir seine Resultate zur Verfügung gestellt hat, so bin ich in dankbarer Erinnerung an den Verstorbenen gern dem Wunsche nachgekommen, die Untersuchung in etwas erweiterter Fassung hier herauszugeben.

auch seine technische Durchführung beeinflussen kann.

Die Reaktion der Kaustizierung verläuft nicht vollständig nach dem Schema:



Sie ist vielmehr umkehrbar und nimmt ein Ende, noch ehe alles Alkalicarbonat in Ätzkali umgewandelt ist. Das spielt technisch eine wichtige Rolle. Es hat sich herausgestellt, daß die Kaustizierung um so weniger vollständig ist, je konzentrierter die Lösung ist, und man wendet deshalb für die Kaustizierung verdünnte Lösungen an. Die Notwendigkeit, diese Lösungen nach der Kaustizierung zu konzentrieren, bedingt einen erheblichen Verbrauch an Brennmateriel.

Daß die Kaustizierung unvollständig ist, ergibt sich aus der Theorie des Prozesses. Wenn der Ätzkalk mit dem Alkalicarbonat sich umsetzt, so geschieht das deshalb, weil er leichter löslich ist als das Calciumcarbonat. Es geht Calcium als Ätzkalk in Lösung und fällt als Carbonat wieder aus. Die Löslichkeit des Ätzkalks und des Calciumcarbonats ist aber nicht unveränderlich, sondern von der Zusammensetzung der Lösung abhängig. Calciumhydroxyd löst sich so lange, bis das Produkt:

$$[\text{Ca}^{++}][\text{OH}]^2 = K_1$$

einen konstanten Wert erreicht hat. Enthält die Lösung schon Hydroxylionen, so wird die Menge der Calciumionen kleiner sein müssen, d. h. es löst sich Calciumhydroxyd in einer Lösung von Ätzkali weit weniger als in reinem Wasser. Man kann die Löslichkeit des Ätzkalks in Ätzkalilösungen verschiedener Konzentration berechnen, und die Berechnung ergibt eine gute Übereinstimmung mit den von Anselme²⁾ beobachteten Zahlen.

Tabelle I.

Löslichkeit von Ätzkalk in Gegenwart von Ätznatron bei 50°.

Na(OH) normal	Ca beob.	Ca ber.	OH beob.	Ca × (OH) ² · 10 ⁶
0	0,0157		0,0314	15,5
0,01	0,0116	0,0125	0,0332	12,8
0,04	0,0062	0,0058	0,0524	17,0
0,066	0,0036	0,0030	0,0732	19,3
0,125	0,00110	0,00095	0,1272	17,8
0,2	0,00036	0,00038	0,2008	14,4

Analoges gilt für Calciumcarbonat. Eine Lösung ist für Calciumcarbonat gesättigt, wenn das Produkt:

$$[\text{Ca}^{++}][\text{CO}_3^{--}] = K_2$$

einen konstanten Wert besitzt. Es ist also Calciumcarbonat in Wasser leichter löslich als in einer Lösung von Natriumcarbonat. Tragen wir Ätzkalk in eine Sodallösung ein, so ist zunächst der Ätzkalk leicht, das Calciumcarbonat schwer löslich, weil anfänglich wenig Hydroxylionen und viel Carbonationen vorhanden sind. Je weiter die Kaustizierung vorschreitet, um so mehr nähern sich die beiden Löslichkeiten. Sie werden gleich, wenn der eine Körper eben soviel Ca-Ionen in die Lösung schiebt wie der andere, wenn also:

$$[\text{Ca}^{++}] = \frac{K_1}{[\text{OH}]^2} = \frac{K_2}{[\text{CO}_3^{--}]}$$

$$\text{oder: } \frac{[\text{OH}]^2}{[\text{CO}_3^{--}]} = \frac{K_1}{K_2} = K_3.$$

Besteht also ein bestimmtes Verhältnis zwischen dem Quadrat der Konzentration der Hydroxylionen und der Konzentration der Carbonationen, so muß die Kaustizierung zum Stillstand kommen.

Das Verhältnis $[\text{OH}]^2 : [\text{CO}_3^{--}]$, d. h. von Ätzkali zu Alkalicarbonat in der im Gleichgewicht befindlichen Lösung bestimmt die Ausbeute der Kaustizierung. Bezeichnen wir dies Verhältnis mit A, so erhalten wir:

$$[\text{OH}]^2 \times A = K_3.$$

Daraus folgt, daß die Ausbeute um so besser sein muß, je kleiner die Konzentration an Ätzkali, und um so schlechter, je mehr Ätzkali in einem Liter der Lösung vorhanden ist.

Dem entsprechen die Ergebnisse der Praxis, die Beobachtungen von Lunge³⁾ bei 100° (Tabelle II), entnommen aus Lunge, Sodaindustrie 2, 646 (1894), sowie eigene Untersuchungen. (Tabelle III und IV cf. vorletzte Spalte.)

Tabelle II.

Die Lauge enthält vor dem Kaustizieren	Nach dem Kaustizieren sind vorhanden im Zustande von Na(OH) von 100 Teilen Natron.	
	Versuch I	Versuch II
2% Na ₂ CO ₃	99,4	99,3
5% "	99,0	99,2
10% "	97,2	97,4
12% "	96,8	96,2
14% "	94,5	96,5
16% "	93,7	94,0
20% "	90,7	91,0

Tabelle III.

Normalgehalt der angew. K(OH) K ₂ CO ₃ -Lösung		K(OH)- Mole im Liter	K ₂ CO ₃ - Mole im Liter	(OH) ² CO ₃	Ausbeute (OH) + (CO ₃) %	Bemerkungen
4	4	2,715	0,295	24,99	82,2	Ätzkalk, geschüttelt mit Lösungen von Kalilauge und Kalium- carbonat verschiedener Konzentration bei 18°.
3 ¹ / ₂	3 ¹ / ₂	2,501	0,219	28,56	85,1	
3	3	2,242	0,138	36,48	89,0	
2 ¹ / ₂	2 ¹ / ₂	1,920	0,102	35,96	90,4	
2	—	1,568	0,062	39,65	92,7	
1 ¹ / ₂	1 ¹ / ₂	1,189	0,043	32,75	93,3	
1	1	0,845	0,025	28,56	94,4	

²⁾ Anselme, Bull. Soc. chim. Paris (3) 29, 936—939.

³⁾ Lunge, Sodaindustrie 2, 646 (1894).

Tabelle IV.

Normalgehalt der angew. K(OH)· K ₂ CO ₃ -Lösung		K(OH)- Mole im Liter	K ₂ CO ₃ - Mole im Liter	(OH) ² / CO ₃	Ausbeute	Bemerkungen.
4	4	2,85	0,21	38,67	87,16	Ätzkalk, geschüttelt mit Lösungen von Kalilauge und Kalium- carbonat verschiedener Konzentration bei 25°.
3 1/2	3 1/2	2,59	0,16	41,93	89,0	
3	3	2,28	0,09	57,75	92,68	
2 1/2	2 1/2	1,97	0,058	66,93	94,42	
2	2	1,61	0,05	51,83	94,14	
1 1/2	1 1/2	1,22	0,04	33,94	93,87	

Daß ferner die Alkalicarbonatkonzentration dem Quadrat der Ätzalkalikonzentration beim Gleichgewicht nahe proportional ist, zeigen ebenfalls die genannten Versuche. (Vgl. 4. Spalte in Tabelle III und IV.)

Wenn sich bei der Kaustizierung **K a l k s p a t** (vgl. den unten hierfür angegebenen Wert K_{II}) bilden würde, so ergäbe sich für die Konstante K_3

$$K_3 = \frac{K_I}{K_{II}} = \frac{[OH']^2}{[CO_3'']}$$

aus bekannten Daten folgender Wert für K_3 :

$$K_I = [Ca''] [OH']^2 = 1,798 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{II} = [Ca''] [CO_3''] = 7,65 \cdot 10^{-9}$$

$$K_3 = \frac{[OH']^2}{[CO_3'']} = 2350.$$

Wenn unsere Versuche für das Verhältnis K_3 einen bedeutend kleineren absoluten Wert ergaben, so liegt dies, abgesehen von der Unsicherheit unserer Kenntnisse der Dissoziation, daran, daß die Löslichkeit des gefällten Calciumcarbonats viel größer ist, als die des Doppelspates. Nicht liegt es daran, daß die Reaktion zu langsam verläuft, so daß ein scheinbares oder falsches Gleichgewicht eintritt, da man für die Konstante $K_3 = K_I : K_{II}$ den gleichen Wert erhält, wenn man von der anderen Seite der Reaktionsgleichung ausgeht, also Ätznatron mit Kreide schüttelt (vgl. S. 1140 kl. Druck).

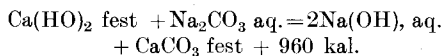
Technisch wird die Kaustizierung bei einer Temperatur von ca. 100° vorgenommen. Man hat versucht, durch Anwendung einer noch höheren Temperatur, d. h. unter Druck die Kaustizierung zu verbessern. Der Druck selbst kann das Gleichgewicht nicht wesentlich verschieben, weil er zu klein ist, als daß durch ihn das spez. Gew. der Lösungen und festen Körper wesentlich verändert werden könnte. Nur bei Reaktionen zwischen Gasen verschiebt auch ein kleiner Druck meist das Gleichgewicht, weil er hier auf das Volumen der Stoffe einen erheblichen Einfluß ausübt. Der Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht läßt sich theoretisch und experimentell bestimmen. Wenn bei einer Reaktion Wärme entwickelt wird, so verschiebt sich das Gleichgewicht so, daß die Reaktion bei höherer Temperatur minder weit geht. Wenn bei der Reaktion Wärme gebunden wird, so wird diese um so leichter stattfinden, je höher die Temperatur ist. Dies kommt durch die Formel von van 't Hoff zum Ausdruck:

$$\log \frac{K'}{K} = - \frac{(T' - T)q}{4,584 \cdot T \cdot T'}$$

Hier bedeutet q die Wärmemenge, die bei dem Umsatz molekularer Mengen frei wird, T' und T

die Temperaturen in absoluter Zählung, und K' resp. K die Gleichgewichtskonstante bei diesen Temperaturen, d. h. das Verhältnis $[OH']^2 : [CO_3'']$ in unserem Falle.

Hier spielen also die Wärmetönungen der Reaktionen, die als direktes Maß der chemischen Verwandtschaft nicht angesehen werden können, eine wichtige Rolle zur Entscheidung der Frage, wie die Verwandtschaften sich ändern, wenn sich die Temperatur ändert. Nach **Thomson** gilt für sehr verdünnte Lösungen die Wärmegleichung:



Da q positiv ist, würde sich somit, wenn man für $T = 273^\circ + 20^\circ$, für $T' = 273^\circ + 100^\circ$ wählt, für $\log \frac{K'}{K}$ ein negativer Wert ergeben, also K größer

als K' sein. Das gilt, wie gesagt, nur für sehr verdünnte Lösungen. Geht man zu konz. Lösungen über, so ändert sich die Wärmetönung, weil auch die Verdünnungswärme noch eine Rolle spielt, und q erhält nach den **Thomson** sehen Versuchen einen negativen Wert. Dadurch wird $\log \frac{K'}{K}$

positiv, Temperaturerhöhung begünstigt die Kaustizierung, der Einfluß ist jedoch sehr gering, in Übereinstimmung mit dem Experiment. — Wenn sich somit ergibt, daß Temperaturerhöhung das Gleichgewicht nicht erheblich verschieben kann, so bietet die Anwendung höherer Temperatur doch noch einen Vorteil: Alle Reaktionsgeschwindigkeiten werden durch Temperaturerhöhung vermehrt. Die Reaktion zwischen Ätzkalk und Alkalicarbonat erfolgt keineswegs sehr schnell. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur mehrtägiges intensives Schütteln des Gemisches erforderlich, um die Reaktion bis zu Ende zu führen, während Temperaturerhöhung den Prozeß sehr beschleunigt. Unentschieden ist es hierbei, ob die eigentliche Reaktionsgeschwindigkeit stark mit der Temperatur zunimmt, oder die Auflösung des Ätzkalkes oder die Diffusions- oder schließlich die Kristallisationsgeschwindigkeit der unter den Versuchsbedingungen stabilsten Modifikation des Calciumcarbonats.

Noch ein anderes Gesetz der physikalischen Chemie muß bei der Kaustizierung beobachtet werden, nämlich die **Phasenregel**. Diese sagt in ihrer einfachsten Form aus, daß bei bestimmter Temperatur ein vollständiges Gleichgewicht herrscht, d. h. die Zusammensetzung einer Lösung genau bestimmt ist, wenn in einem aus 4 Bestandteilen aufgebauten System 5 Phasen vor-

handen sind. Als Phase im Sinne der Phasenregel ist bekanntlich jede physikalisch homogene Stoffart aufzufassen. Als Bestandteile im Sinne der Phasenregel sind im Falle des Natriumcarbonats aufzufassen $\text{Na}(\text{OH})$, CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_2O . Als Phasen treten auf fester Ätzkalk, Calciumcarbonat, die Lösung und der Dampf. Es wird nun aber bekanntlich beobachtet, daß bei der Kaustizierung von Soda immer beträchtliche Verluste auftreten, indem der Niederschlag eine bestimmte Menge unlöslichen Alkalis mit sich reißt. Man nimmt an, daß das Alkali in Form von Gaylussit, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, gebunden wird. Wenn das der Fall ist, würde hierbei eine fünfte Phase auftreten, und es könnte dieser Verlust an Alkali nur eintreten, wenn die Lösung eine ganz bestimmte Konzentration an Natriumcarbonat besitzt. Es bleibt einer speziellen Untersuchung vorbehalten, ob sich durch geeignete Arbeitsweise nicht die Bildung des Gaylussits vermeiden läßt. Es bleibt allerdings auch die Möglichkeit, daß das mitgerissene Alkali nicht in Form einer reinen Verbindung im Niederschlag vorhanden ist, sondern als feste Lösung in den Niederschlag geht; dann hätten wir 4 Stoffe und 4 Phasen, und der Verlust an Alkali könnte bei verschiedenen Konzentrationen eintreten.

Wie wir oben sahen, verläuft die Kaustizierung um so vollständiger, je verdünnter die angewandte Lösung ist. Damit ist jedoch technisch ein Nachteil verbunden, insofern als die Notwendigkeit vorliegt, nach dem Kaustizieren die

Lösung konzentrieren zu müssen. Will man nun die Kaustizierung der Carbonate auch bei höherer Konzentration vollständiger machen, so bleibt noch der Ausweg, statt des Ätzkalks ein anderes Erdalkali anzuwenden. Magnesia ist ausgeschlossen, denn sein Hydroxyd ist schwerer, sein Carbonat leichter löslich als das des Kalkes. Die Gleichgewichtskonstante K_3 würde also dadurch noch kleiner.

Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei Strontium und Baryt, weil von diesen das Hydroxyd leichter, das Carbonat schwerer löslich ist als beim Kalk. Besonders günstig erweist sich das beim Strontium, weil dessen Carbonat, wie unsere Versuche ergaben, am wenigsten löslich ist, und andererseits die Löslichkeit des Hydroxyds nicht so groß ist, daß eine merkliche Menge davon in der Lauge zurückbleibt. Für Strontium ist:

$$K_1 = [\text{Sr}^{++}][(\text{OH}')^2] = 3,73 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{II} = [\text{Sr}^{++}][\text{CO}_3''] = 1,92 \cdot 10^{-9}$$

Somit:

$$\frac{[\text{OH}']^2}{[\text{CO}_3'']} = 195\,000 = K_3.$$

Also viel größer als bei Calcium ($K_3 = 2350$). Wenn somit die Theorie eine bedeutend größere Ausbeute bei Anwendung von Baryum und Strontium erwarten ließ, so hat dies das Experiment in der Tat bestätigt. (Tabelle V und VI.) Die Umsetzung ist hier praktisch vollständig.

Tabelle V.

Normalgehalt der angew.		K(OH)· Mole im Liter	K ₂ CO ₃ · Mole im Liter	$\frac{(\text{OH})^2}{\text{CO}_3}$	Ausbeute	Bemerkungen
K(OH)·	K ₂ CO ₃ · Lösung					
4	4	2,495	0,015	415	98,8	Baryumhydrat , geschüttelt mit Lösungen von K(OH) und K ₂ CO ₃ verschiede- ner Konzentration bei 25° 32 Stunden.
3 ¹ / ₂	3 ¹ / ₂	2,20	0,010	484	99,08	
3	3	1,91	0,01	365	98,96	
Tabelle VI.						
4	4	3,933	0,015	637,9	99,02	Strontiumhydrat geschüttelt mit Lösungen von K(OH) und K ₂ CO ₃ verschiede- ner Konzentration bei 25° 48 Stunden.
3 ¹ / ₂	3 ¹ / ₂	2,741	0,012	626,3	99,21	
3	3	2,970	0,015	588,2	99,02	
2	2	1,620	0,01	262,4	98,78	

Tabelle VII.

Normalgehalt der angew. $\text{K}(\text{OH})$ - K_2CO_3 - Lösung	Temperatur	Schüttel- dauer Stunden	$\text{K}(\text{OH})$ - Mole im Liter	K_2CO_3 - Mole im Liter	Ausbeute	Bemerkungen.
6	50°	4	4,97	0,26	90,55	Strontiumoxydhydrat , geschüttelt mit Lösungen von $\text{K}(\text{OH})$ K_2CO_3 , erst bei 50° 4 Stunden lang und Ausbeute be- stimmt, dann 13 Stunden lang weiter geschüttelt bei 18° und wieder Ausbeute bestimmt.
	18°	13	4,99	0,23	91,56	
4	50°	4	3,575	0,06	96,76	
	18°	13	3,62	0,01	99,45	

Umgekehrt läßt sich die mittels Strontiumoxydhydrat kaustizierte Lösung wieder carbonisieren unter Verwendung von Schlammkreide.

Eine 6-n. $\text{K}(\text{OH})\text{K}_2\text{CO}_3$ wurde mit Strontiumoxydhydrat als Bodenkörper bei 25° 14 Stunden lang geschüttelt. Die OH-Konzentration

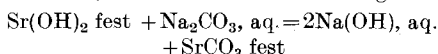
ergab sich zu 4,825, die CO_3 -Konzentration zu 0,05. Die Ausbeute war somit 99,8%. Diese kaustizierte Lösung wurde abfiltriert, mit Schlammkreide versetzt und bei 25° 8 Stunden weiter geschüttelt. Die OH-Konzentration war jetzt gefallen auf 4,11 und die CO_3 -Konzentration gestiegen auf 0,32. Somit die Aus-

Tabelle VIII.

Normalgehalt der angew. Lösung	Tempe- ratur	Schüttel- dauer Stunden	Bodenkörper	K(OH)- Mole im Liter	K ₂ CO ₃ - Mole im Liter	Aus- beute	Bemerkungen.
4	50°	4	Ca(OH) ₂ —	2,94	0,52	73,85	Erst Ätzkalk geschüttelt mit K(OH) K ₂ CO ₃ -Lösung bei 50° 4 Stunden, dann abfiltriert, mit Sr(OH) ₂ versetzt und bei 18° 6 Stunden weiter geschüttelt.
	18°	6	— Sr(OH) ₂	3,675	0,015	99,20	
6	50°	4	Ca(OH) ₂ —	3,255	0,855	66,22	
	18°	6	— Sr(OH) ₂	4,413	0,017	99,45	

beute gesunken auf 86,5%. Al₃ Konstante K₃ ergibt sich (4,11)² : 0,32 = 52,8, in Übereinstimmung mit dem auf Tabelle II gefundenen Resultat.

Während bei der Kaustizierung mittels Ätzkalk die Reaktion von der Temperatur wenig beeinflusst wird, ist die bei der Umsetzung:



auftretende positive Wärmetönung ca. 12mal größer. Analog den obigen Betrachtungen folgt daraus, daß, wie auch die Versuche ergaben (Tabelle VII), eine Temperaturerhöhung für die Kaustizierung hier schädlich sein muß.

Will man an eine technische Verwendung des Strontiumoxydhydrats denken, so kann man zunächst die Hauptmenge des Carbonats in konz. Lösung durch Ätzkalk kaustizieren, sodann in die abgezogene klare Lösung Ätzstrontian eintragen und dadurch die Kaustizierung vollständig machen (Tabelle VIII).

Eine Regenerierung des Strontiumcarbonats ist technisch leicht durchzuführen.

Über Anwendung der Amide höherer Fettsäuren zur Papierleimung.

Von A. MÜLLER-JACOBS.

(Eingeg. d. 30./3. 1905.)

Unter dem Namen „Leimung“ (Collage, Sizing) versteht man in der Papierfabrikation bekanntlich jenen wichtigen Prozeß, durch welchen das Kapillarattraktionsvermögen der auf Papier zu verarbeitenden Pflanzenfasern für Wasser oder wässrige Flüssigkeiten in geringerem oder höherem Grade gestört, mit anderen Worten, die Infiltration und die seitliche Ausbreitung solcher Flüssigkeiten im Papier mehr oder weniger gehindert werden.

Die Materialien, welche bis heute für diesen Zweck Verwendung finden, sind nicht sehr zahlreich. Kostenpunkt und entsprechender Nutzeffekt spielen hier die Hauptrolle wie in jedem anderen Industriezweig von Bedeutung, und wenn man Leim, Gelatine, Kasein, Wachs, Stärkemehl, Dextrin, arabischen Gummi und vor allem auch die Harzseifen in Verbindung mit gewissen löslichen Metallsalzen, hauptsächlich Alaun, aufgezählt hat, so ist die Reihe ziemlich erschöpft.

Durch die Verwendung der billigen und äußerst wirksamen Harzseifen sind die älteren Leimungsmethoden fast ganz zurückgedrängt worden; leider aber haften diesem Prozeß so ernste Mängel an,

daß man auf dieselben von seiten interessierter Kreise immer mehr hinzuweisen gezwungen wird. Es handelt sich dabei hauptsächlich um die verminderte „Lebensdauer“, d. h. die geringere Haltbarkeit der damit hergestellten Papiere im Vergleich zu früheren. Die bedeutendsten Bibliotheken führen Klage darüber, daß die neueren Bücher und Dokumente sich weit weniger gut halten, leichter vergilben und bei der Benutzung mehr leiden als ältere; wie tiefgreifend solche Tatsachen auf unser gesamtes Kulturleben einwirken oder noch einwirken mögen, bedarf keiner weiteren Ausführung. Eine Parallele läßt sich nur mit den noch heute auf dem Markt befindlichen minderwertigen Ölfarben zum Gebrauch der Kunstmaler ziehen: der Ruhm des größten Genies wird gefährdet sein, wenn es der Nachwelt nichts materiell Dauerndes hinterlassen kann.

Durch die wertvollen Arbeiten von C. Wurster¹⁾ ist mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen worden, daß es beim Leimungsprozeß nicht sowohl die sich bildende unlösliche Harzseife (Aluminium resinat) ist, welche die wasserdicht machende Wirkung auf die Fasern ausübt, als vielmehr freies, bis zu einem ziemlich hohen Prozentsatz in den neutralen Seifen enthaltenes, überschüssiges Harz, welches sich, im Zustand allerfeinster Verteilung, bei der Verdünnung derselben mit Wasser oder bei Zugabe von Alaun zu dem, mit der Seifenlösung versetzten Papierbrei als milchiger Niederschlag (résine laiteuse, Wurster) ausscheidet.

Nachdem derselbe Forscher bewiesen hatte, daß reinem Tonerderesinat keine wasserabstoßenden Eigenschaften zukommen; daß Filtrierpapier, mit einer ätherischen Lösung dieses Salzes imprägniert, seine Durchlässigkeit für Wasser nicht wesentlich ändere, und daß natürlich auch die löslichen Alkali-seifen in keiner Weise leimend wirken, mußte man sich wohl der neuen Theorie anschließen.

Nun hat aber Wurster²⁾ weiterhin geglaubt, annehmen zu müssen, daß durch Zugabe einer größeren Menge von Alaun oder von schwefelsaurer Tonerde als die Gleichung zur Bildung des unlöslichen Resinats verlangt, sich freies Harz nebst einem basischen Tonerdesulfat bilde, daß fernerhin die Kohlensäure, welche in dem in großer Menge bei der Büttenleimung zur Verwendung kommenden Wasser enthalten ist, eine nicht zu unterschätzende Rolle spiele, indem sie

¹⁾ Dr. C. Wurster. Le Collage et la Nature du Papier. Paris 1901.

²⁾ Wurster a. a. O. S. 15.