

hölzerner Stempel, welcher mit Stanniol überzogen war, wurde mittels einer Bohrmaschine genau zentral in diese Form gepreßt, herausgehoben, und das zurückbleibende Stanniol mit einer Pinzette leicht entfernt. Nach 1—2 Stunden ließ sich der Tiegel aus der Form entfernen, wurde einen Tag an feuchter, eine gleiche Zeit an freier Luft getrocknet, auf 50°, dann 100°, schließlich höher erhitzt und stark geglüht.

Brennen der Tiegel.

Da Versuche gezeigt hatten, daß die gewöhnliche Brenntemperatur für die Zirkontiegel durchaus nicht ausreichte, was ja auch aus dem ganzen Verhalten der Zirkonerde anzunehmen ist, wurden einige Tiegel auf höhere Temperatur erhitzt. Hierzu bewährte sich der H e m p e l'sche elektrische Widerstandsofen außerordentlich gut. In diesem wurden die Tiegel einer Temperatur von über 2000° ausgesetzt; einmal wurde sogar eine Temperatur von 2300° erzielt, mit optischem Pyrometer gemessen. Der Erfolg war überraschend: Die vorher sehr zerbrechlichen Tiegel waren vollständig fest geworden, besonders diejenigen aus roher Substanz. Die Tiegel aus reiner Zirkonerde zeigten oberflächliche Carbidbildung, waren auch noch etwas brüchig; vielleicht war für sie die Brenntemperatur noch zu niedrig gewesen, wahrscheinlich jedoch sind zur festen Bindung Spuren von Eisen und Kieselsäure notwendig.

Diese Tiegel aus roher Zirkonerde, welche gegen mechanische Einflüsse ziemlich widerstandsfähig und chemisch nur äußerst schwer angreifbar sind, erwiesen sich besonders unempfindlich gegen Temperaturschwankungen. Sie können kalt mit scharfer Gebläseflamme erhitzt werden, hellglühend können sie in Wasser getaucht werden, ohne daß sie irgendwie Schaden nehmen.

Von besonderem Interesse mußte es natürlich sein, den Schmelzpunkt des Tiegelmateriale zu bestimmen. Hier konnte jedoch kein genaues Resultat erzielt werden, weil die einzige Wärmequelle, in der die Substanz sichtbar zum Schmelzen gebracht werden konnte, der direkte elektrische Flammebogen war. Für die Verwendung als feuerfestes Material dürfte es genügen, daß die Tiegel Temperaturen von 2300° aushalten, ohne irgendwelche Schmelzerscheinungen zu zeigen.

Die Zirkonerde ist hiernach eines der feuerfestesten Materialien, die wir kennen; nur Kohle und Graphit übertreffen sie an Schwerschmelzbarkeit, doch wird man der Zirkonerde in vielen Fällen wegen ihrer geringeren Reaktionsfähigkeit bei hohen Temperaturen den Vorzug geben müssen. Besonders ist die Zirkonerde der einzige, bis jetzt bekannte Isolator für elektrische Ströme von mäßiger Spannung bei Temperaturen von 2000°.

Wie aus dem vorher Gesagten hervorgeht, ist die Aufarbeitung der Zirkonerde nicht so umständlich, wie man vielfach annimmt. Der Aufschluß mit Bariumcarbonat, der im Laboratorium einige Schwierigkeiten macht, ist in großen Öfen sehr einfach auszuführen. — Wahrscheinlich wird man als Bindemittel ohne merklichen Nachteil auch die Gallerte anwenden können, welche man erhält, wenn man die Lösung des Bariumaufschlusses sofort mit Ammoniak übersättigt und abfiltriert.

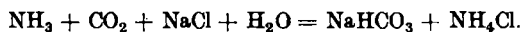
Hierdurch würde die zur Trennung vom Eisen notwendige fraktionierte Krystallisation vermieden, welche ziemlich viele Arbeit macht. Immerhin muß man bedenken, daß nur etwa $\frac{1}{20}$ der zum Formen anzuwendenden Zirkonerde aufgeschlossen und weiterverarbeitet werden muß, während die Hauptmenge nur mit Säure behandelt wird. Die Schwierigkeit bei der Darstellung von Gefäßen aus Zirkonerde liegt in der äußerst hohen Temperatur, die zu ihrem Brennen notwendig ist. Um eine feste Masse zu erhalten, ist diese Temperatur jedoch unbedingt erforderlich.

Diese Arbeit wurde unabhängig von einer kürzlich erschienenen Abhandlung von L. W e i ß²⁾ gemacht. Dieser gibt außer den vorn erwähnten Aufschlüssen noch eine Methode mit Flußspat und Schwefelsäure an. In geschlossenem Gefäße wird die Zirkonerde durch die sich bildende Flußsäure aufgeschlossen und durch Erhöhung der Temperatur das entstandene Fluorid in das Sulfat umgesetzt, so daß die frei werdende Flußsäure wieder auf unaufgeschlossene Substanz einwirken kann und demgemäß nur wenig Flußspat angewandt zu werden braucht. Von den übrigen Methoden wird als die einfachste diejenige mit Natriumbisulfat erwähnt; hierbei wird jedoch auch erst durch mehrmalige Wiederholung ein vollständiger Aufschluß erzielt. — Bei ausführlichen Versuchen zur Herstellung von Zirkontiegeln setzt W e i ß der Zirkonerde einmal 10%ige Phosphorsäure, ein anderes Mal Ton als Bindemittel zu, wobei in beiden Fällen Tiegel erhalten werden, die gegen chemische, wie physikalische Einflüsse sehr widerstandsfähig sind. Durch Brennen bei 1900° gelingt es, die Phosphorsäure bis auf 2,82% zu entfernen. — Auch die Allgem. Elektr. Ges. Berlin scheint bei der Darstellung von Gefäßen aus reiner Zirkonerde, die sie bis vor kurzem in den Handel brachte, ein fremdes Bindemittel benutzt zu haben, weil diese Tiegel nach W e i ß 0,38% Magnesia und 4,15% Alkali (als K₂O berechnet) enthalten. [A. 26.]

Die Chemie des Ammoniaksodaprozesses.

Von Wm. MASON.

Der Ammoniaksodaprozeß, wie er gegenwärtig zur Ausführung kommt, besteht bekanntlich in der Behandlung einer Lösung von Natriumchlorid zunächst mit Ammoniakgas und darauf mit Kohlensäure. Das Endergebnis dieses Prozesses ist: Natriumbicarbonat wird gefällt, und Chlorammonium geht in Lösung, entsprechend der Gleichung:



Es ist einleuchtend, daß bei dieser Operation das Chlornatrium unter dem Einfluß von Ammoniak und Kohlensäure zersetzt wird, indem das Ammoniak als Zwischenträger wirkt, der die Kohlensäure absorbiert und wieder an das Chlornatrium abgibt, wobei sie dieses zersetzt und Natriumbicarbonat bildet durch Mitwirkung der Elemente des Wassers. Der technische Erfolg dürfte deshalb

²⁾ Z. f. anorg. Chemie **65**, 178—227.

von der ökonomischen Verwendung und Erhaltung des hierbei gebrauchten Ammoniaks abhängen.

Dieser anscheinend chemisch so einfache Prozeß hat eine Reihe von Jahren gebraucht bis zu seiner technischen Vollendung. Die ersten, die daran arbeiteten, D y a r und H e m m i n g, verfahren in der Weise, daß sie die festen Salze des Chlornatriums und Ammoniumcarbonats mit genügend Wasser mischten, um die Reaktion zu ermöglichen, worauf sie die Ammoniumchloridlösung abfiltrierten. Später fügten sie festes Ammoniumcarbonat zu einer Lösung von Natriumchlorid und leiteten zur Vollendung der Reaktion Kohlensäure hindurch, erhielten aber keinen Erfolg, offenbar weil sie nicht imstande waren, das Ammoniak abzuscheiden und wieder zu gewinnen. Die nächsten, die der Sache näher traten, S c h l o e s i n g und R o l a n d in den Jahren 1854—1858, schlugen das Verfahren ein, das noch heutigentags beim S o l v a y'schen System ausgeübt wird, d. h. sie machten zunächst die Chlornatriumlösung ammoniakalisch und leiteten dann Kohlensäure hindurch. Sie stellten so über 300 t her, und daß ihre Methode wirklich die beste war, dafür legen die fortgesetzten Erfolge des S o l v a y'schen Systems beredtes Zeugnis ab. Erst E r n e s t S o l v a y nämlich verstand es, diesem Prozeß zu einem finanziellen Erfolge zu verhelfen, der eine fortlaufende Kette von 1873 bis zum heutigen Tage darstellt.

Mancherlei Verbesserungsvorschläge sind für dieses System gemacht worden, z. B. Hinzufügen festen Chlornatriums während des Einleitens von Ammoniak, um die Dichte der Lösung konstant zu erhalten, oder Hinzufügen von festem Chlornatrium sowie von Ammoniak während der Carbonisation der ammoniakalischen Salzlösung; aber keiner dieser Vorschläge ist in die Praxis umgesetzt worden, da es sich als richtiger und ökonomischer herausgestellt hat, mit Lösungen statt mit festen Salzen zu arbeiten.

Im S o l v a y'schen System wird die natürliche Salzsole zunächst ammoniakalisch gemacht durch Hindurchleiten von Ammoniakgas, das aus den die Carbonisatoren verlassenden Endlaugen wiedergewonnen und in einem passenden Kondensator vom Wasser befreit wird. Eine solche Lösung enthält gewöhnlich 265 g Chlornatrium, 55 g Ammoniak und 56,4 g Ammoniumcarbonat im Liter. Es wird dann weiter mit Kohlensäure behandelt, bis 80—90% des Ammoniakgehaltes carbonisiert sind.

Man dürfte nicht fehlgehen, die Carbonisation dieser Flüssigkeit als den Hauptteil dieses Prozesses anzusehen, dessen Erfolg in weitgehendem Maße von der Schnelligkeit und Vollständigkeit, mit der diese Operation ausgeführt wird, abhängt. Der S o l v a y'sche Turm ist ohne Zweifel der vollkommenste Apparat für diesen Zweck und seine Leistungsfähigkeit kommt auf Rechnung der großen Oberfläche, welche die Kohlensäure der Flüssigkeit darbietet; ferner wird nur eine geringe Menge Ammoniak in den Austrittsgasen mit fortgeführt. Die folgende Analyse der diesen Turm verlassenden Flüssigkeit beweist, welche gute Arbeit er leistet. Diese Flüssigkeit zeigt nämlich folgenden Gehalt: Alkalität berechnet als NH_3

20,2 g, 172,2 g Ammoniumchlorid und 8,45 g Natriumchlorid. Der Prozentsatz von zersetztem Natriumchlorid und die hohe Ausnutzung des Ammoniaks bei dieser Methode sticht recht vorteilhaft ab von den nach irgend einer anderen Methode erhaltenen Resultaten. Indessen ist doch oftmals festgestellt worden, daß bei dem Carbonisationsprozeß eine Quantität Natriumbicarbonat in der rückständigen Chloridlösung aufgelöst bleibt, die dann immer verloren wäre. Um dieses Bicarbonat wieder zu gewinnen, schlägt S o l v a y in einem seiner Patente vor, Salz in den Carbonisator einzuführen; aber gewöhnliches Salz, wie es zu chemischen Arbeiten dient, enthält bis zu 0,8% Verunreinigungen, welche den Prozentgehalt an Unlöslichem in der das Endprodukt darstellenden Soda erhöhen. 1878 erhielt Dr. L. M o n d ein Patent auf ein Verfahren zum Reinigen der Sole durch Hinzufügen einer Art Wasserenthärtungsmittel. Dieses Verfahren erforderte die Darstellung eines sehr reinen Salzes, dessen man sich einige Zeit auch bediente, um sodann wieder auf gewöhnliches Salz zurückzugreifen.

In Wirklichkeit steht aber der Beweis überhaupt noch aus, daß irgend etwas von dem auf diesem Wege eingebrachten Salz jeweils an der Zersetzung teilnahm oder notwendig war, um den Verlust von in Lösung bleibendem Bicarbonat zu verhüten. Für diesen Zweck waren auf 1 t fertige Soda ungefähr 10 Cwts. Salz erforderlich. Dieses Salz enthielt 10% Wasser, um welchen Betrag die Lösung verdünnt wurde, und die Verdünnung wuchs noch weiter auf 50% durch das Wasser, das zum Auswaschen des Salzüberschusses aus dem Bicarbonat erforderlich war. Dieses Wasser nahm gelöstes Bicarbonat mit sich, und es mußte mehr Lauge den Ammoniakdestillationsapparat passieren, was die Kosten der Fabrikation beträchtlich vergrößerte. Im folgenden gebe ich einige Analysen der resultierenden Laugen: Nr. 1 aus dem S o l v a y'schen Turm, in den Salz eingeführt war; Nr. 2 von einem anderen Werk, das kein Salz in den Carbonisator gab, während Nr. 3 die Analysen von Laugen darstellt, die aus dem S o l v a y'schen Turm stammen, zu einer Zeit, da man herausgefunden, daß Salzzugabe nicht erforderlich war, um eine Lauge mit wenig oder keinem Bicarbonat in Lösung zu erhalten.

Nr. 1. S o l v a y'sche Turmlauge mit Salzzugabe.

Alkalität berechnet	%
als NH_3	1,49 1,19 1,61 1,56 2,22 1,93
Chlorammonium	16,53 17,12 16,42 16,37 14,29 15,62
Chlornatrium	13,11 12,98 12,29 13,44 14,98 12,37

Nr. 2. Carbonisatorlauge ohne Salz.

Alkalität berechnet	%
als NH_3	1,65 1,87 1,56 1,63 1,73
Chlorammonium	18,88 17,97 18,08 17,33 18,08
Chlornatrium	6,88 7,28 7,74 8,00 8,23

Nr. 3. S o l v a y'sche Turmlauge ohne Salzzugabe.

Alkalität berechnet	%
als NH_3	2,02
Chlorammonium	17,22
Chlornatrium	8,45

Da für jedes Äquivalent des sich bildenden Chlorammoniums ein Äquivalent Natriumcarbonat als Bicarbonat gefällt wird, zeigen die Analysen Nr. 2 und 3 deutlich, daß etwas bessere Resultate ohne als mit Salzzusatz erhalten werden.

Zum Schluß gebe ich Analysen von nach diesem Verfahren erzeugtem Natriumbicarbonat. Nr. 1 nach dem Solvayschen System, Nr. 2 nach einem inzwischen wieder aufgegebenen System, worin eine große Quantität Wasser gebraucht wurde zum Waschen des Bicarbonats. Diese Operation wurde aber so unvollkommen ausgeführt, daß das Produkt einen beträchtlichen Gehalt an Chloriden aufwies, die schließlich in der fertigen Soda als Chlornatrium gefunden wurden.

	Nr. 1	Nr. 2
Natriumbicarbonat	78,60	74,80
Ammoniak	0,49	0,63
Chloride, berechnet als NaCl . .	0,01	5,05

Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1909.

Von Dr. W. FAHRION.

(Schluß von Seite 450.)

Unverseifbares.

Heiduschka und Gloth⁷³⁾ haben die Bömersche Methode dahin abgeändert, daß die Seifenlösung in einem besonderen Apparat kontinuierlich mit Äther ausgezogen wird. Zur Isolierung des Cholesterins behandelt H. Cappenberg⁷⁴⁾ das Unverseifbare (des Eieröls) mit heißem Methylalkohol, setzt zum Filtrat 20% Wasser und engt bis zur beginnenden Krystallisation ein, worauf sich das Cholesterin quantitativ abscheidet.

Butterfarben enthalten nach M. Fritzsche⁷⁵⁾ bis zu 60% Mineralöl. G. Bouchard⁷⁶⁾ wendet sich gegen die Forderung, daß die tierischen Fette des Handels nicht über 1,5% Unverseifbares enthalten sollen, besonders Abfallfette können beträchtlich mehr enthalten. In den Handelsölen finden Dafer und Kornauth⁷⁷⁾ bis zu 9,5%. Noch ungleich mehr enthalten die Wollfettöle. Zu ihrer Unterscheidung von Mineralölen kann nach Lewkowsky⁷⁸⁾ ihre optische Aktivität, ihre hohe Jodzahl (ca. 60) und die bekannte Farbenreaktion auf Cholesterin dienen. Nach den Erfahrungen des Ref. zeigen sie außerdem stets einen charakteristischen, süßlichen Geruch. Auf den Zöllnern wird zum Nachweis von fettem Öl in Mineral- und Harzöl die Probe mit festem NaOH erwärmt, wenn sie alsdann beim Erkalten gallertartig erstarrt, ist die Gegenwart von fettem Öl wahrscheinlich. Sie wird durch Erwärmen wieder verflüssigt, von NaOH abgegossen und mit Petroläther behandelt. Die unlösliche Seife wird in Alkohol gelöst und diese Lösung mit CaCl₂-Lösung versetzt, ein Niederschlag von Kalkseife beweist endgültig

die Gegenwart von fettem Öl. F. Zetzsch⁷⁹⁾ weist nun darauf hin, daß für obigen Zweck ein einfaches Schütteln mit 20%iger, alkoholischer Natronlauge genügt, schon bei 3–5% fetten Öls tritt innerhalb zwei Stunden Gallertbildung ein. A. Ferraro⁷⁹⁾ will Fett in der Handelsvaseline durch Rotfärbung entfärbter Fuchsinlösung nachweisen.

In einer ganzen Anzahl pflanzlicher Fette und Öle, nämlich Cocosfett⁸⁰⁾, Kakao Fett⁸¹⁾, Lorbeerfett⁸²⁾, Baumwollsamensöl⁸³⁾, Rüböl⁸⁴⁾, Petersilienöl⁸⁵⁾ wurde das Unverseifbare näher untersucht. Außer den schon bekannten wurden verschiedene neue Phytosterine gefunden, deren Einheitlichkeit aber noch nicht durchweg feststeht. Ferner wurden isoliert feste und flüssige Kohlenwasserstoffe und aus Lorbeer- und Petersilienöl Melissylalkohol, F. 88°. Der flüssige Anteil des Baumwollsamensöls enthält 0,5% Schwefel, gibt aber keine Bechische Reaktion. Unter den mit Wasserdampf flüchtigen Bestandteilen des Cocosfettes findet sich auch ein Keton, C₁₅H₂₀O, F. 8°, Kp. 105–106°⁸⁶⁾, im Unverseifbaren der Sheabutter ein in Petroläther lösliches, wohlriechendes Harz⁸⁷⁾.

N. H. Cohen⁸⁸⁾ findet im sog. Afrika Rubber das auch im Wollfett vorkommende Isocholesterin, F. 141°. Er glaubt daher, daß zwischen tierischen und pflanzlichen Cholesterinen überhaupt kein prinzipieller Unterschied bestehe, und will den Namen Phytosterin ganz aufgegeben wissen. Über die Konstitution des Cholesterins wird andauernd gearbeitet, doch dürfte bis zur endgültigen Lösung der Frage noch einige Zeit vergehen. Die menschlichen Hautfette enthalten nach den Untersuchungen von R. Golodetz⁸⁹⁾ kein Isocholesterin, sind also mit dem Lanolin nicht verwandt. Wohl aber enthalten sie in wechselnden Mengen Cholesterin, Cholesterinester und Oxycholesterin. Walrat enthält nach H. C. Branderhorst⁹⁰⁾ von Natur aus 49% Unverseifbares, er wird aber oft mit Paraffin verfälscht. Zum Nachweis des letzteren versetzt man die alkoholische Seifenlösung mit Wasser, bei Abwesenheit von Paraffin bleibt sie klar.

Über die besten Methoden zur Unter-

⁷⁸⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 1278.

⁷⁹⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 941.

⁸⁰⁾ Matthes und Ackermann, Berl. Berichte 41, 2000; diese Z. 21, 2226 (1908).

⁸¹⁾ Matthes und Rohdich, Berl. Berichte 41, 19, 1591; diese Z. 21, 1800 (1908).

⁸²⁾ Matthes und Sander, Ar. d. Pharm. 246, 165; diese Z. 21, 1324 (1908).

⁸³⁾ Wagner und Clement, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 17, 266; diese Z. 22, 984 (1909); Matthes und Heinz, Ar. d. Pharmacie 247, 161; diese Z. 22, 1729 (1909).

⁸⁴⁾ Windaus und Welsch, Berl. Berichte 42, 612; diese Z. 22, 787 (1909).

⁸⁵⁾ Matthes und Heinz, Chem. Zentralbl. 1909, II, 1137.

⁸⁶⁾ Haller und Lassieux, Ref. Chem.-Ztg. 33, 623 (1909).

⁸⁷⁾ J. E. Southcombe, Chem. Zentralbl. 1909, II, 302.

⁸⁸⁾ Chem. Zentralbl. 1909, I, 31.

⁸⁹⁾ Chem. Revue 16, 233 (1909).

⁹⁰⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 1278.

⁷³⁾ Chem. Zentralbl. 1909, I, 2024.

⁷⁴⁾ Chem.-Ztg. 33, 985; diese Z. 22, 2294 (1909).

⁷⁵⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 17, 528; diese Z. 22, 1365 (1909).

⁷⁶⁾ Ref. Chem. Revue 16, 202 (1909).

⁷⁷⁾ Chem.-Ztg. 33, 760 (1909).