

rika 52 975 t, Frankreich 11 739 t, Österreich 20 028 Tonnen beitrugen. Diese Mengen sind allerdings nicht mehr wie anfangs lauter hochwertige Qualitäten (Tiegelstahlqualität), sondern es werden jetzt schon reichlich Mittelqualitäten für Schienen, Eisenbahnmaterial usw. erzeugt. Anfang 1910 waren 67 Elektrostahlöfen⁸⁴⁾ in Betrieb, 36 in Bau, 11 außer Betrieb, zusammen 114 Öfen, davon waren 77 als Lichtbogenöfen, 35 als Induktionsöfen, zwei als kombinierte Öfen konstruiert. Die Öfen verteilen sich auf 17 verschiedene Systeme. Über den augenblicklichen Stand des Elektrostahlverfahrens hat B. Neumann⁸⁵⁾ auf dem intern. Kongreß berichtet. Er führte zunächst eine Reihe Neukonstruktionen und Neuerungen an Öfen an, so den 15 t-Héroult-Ofen, den Ofen von Keller mit gemischter Bodenelektrode (Eisenstäbe mit leitender Stampfmass), den Nathusius-Ofen mit einem Herde aus leitender Stampfmass und drei über dem Metallbade spielenden Lichtbögen, den elektrischen Konverter von Levos zur Herstellung von Stahlguß als Ersatz der Kleinbesserungskonverter, die Induktionsöfen von Frick und von Hiorth, welche beide mit Transformatoren mit Scheibenwicklung ausgerüstet sind. Weiter behandelte Neumann das Arbeitsgebiet des Elektrostahlens. Es hat sich herausgestellt, daß der Elektrostahl-Ofen den Martin-Ofen oder den Konverter wirtschaftlich nicht ersetzen kann, wohl aber dem Tiegelprozeß weit überlegen ist, weil er billiger, aus beliebigem Material und in unbegrenzten Mengen ein gleichwertiges Material liefert. Dagegen entwickelt sich der Elektrostahl-Ofen mehr und mehr als Ergänzungsapparat für Stahlwerke, in dem er flüssiges, fertig gemachtes Flußeisen aus dem Thomaskonverter oder dem Martin-Ofen aufnimmt und mit wenig Stromaufwand noch weiter raffiniert für Achsen, Federn, Bandagen, Schienen. Die letzte Neuerung hat die Dörmeldinger Hütte eingeführt, sie besitzt nur Hochöfen, aber kein Stahlwerk. Man führt das Roheisen vom Hochofen in einen Mischer über, raffiniert vor und bringt das Produkt zur Fertigraffination in Induktionsöfen.

Von Einzelberichten über Ofensysteme sind noch zu erwähnen: ein solcher über den Nathusius-Ofen von Neumann⁸⁶⁾, über den 15 t-Héroult-Ofen von Richards und Roeder⁸⁷⁾, über die Remscheider Héroult-Ofenanlage von Richards⁸⁸⁾ über die Röchling-Rodenhauseröfen von Rowlands⁸⁹⁾.

Die quantitative Überlegenheit des Elektrostahls zeigt sich hauptsächlich in seinen Dehnungszahlen, die um etwa 11% höher sind, und bei den Schlagfestigkeitsproben, die sogar um 127% größer sind (Catani⁹⁰⁾). Halbharte und harte Sorten werden zu Messern, Federn, für Geschütze und Geschosse

verwendet (Arnou⁹¹⁾). Die Erklärung für die höherwertigen Eigenschaften des Elektrostahls sucht man in der größeren Gasfreiheit, der vollkommenen Desoxydation und der fast völligen Entschwefelung. Die größere Gasfreiheit ist durch Goerens⁹²⁾ experimentell bestätigt worden. Über die Wichtigkeit des Vorganges, den man das Abstreichen des Stahles im elektrischen Ofen nennt, haben sich Coussergue⁹³⁾ und Howe auseinandergesetzt. Neumann⁹⁴⁾ hat durch Temperaturmessungen nachgewiesen, daß die Temperaturen im Elektrostahl-Ofen keineswegs so abnorm hoch sind, wie man früher annahm; die Durchführung der Reaktionen im elektrischen Ofen beruht also weniger auf der hohen Temperatur als auf dem Ausschluß jeder oxydierenden Reaktion.

Catani⁹⁵⁾ hat noch berechnet, wie billig die elektrische Energie bzw. wie teuer die Kohle sein müßte, wenn der Elektrostahl-Ofen ebenso billig Schienenstahl liefern soll wie der Martin-Ofen; er kommt dabei auf eine Zahl, wonach das PS.-Jahr nur $\frac{10}{7}$ des Kohlenpreises betragen dürfte, Verhältnisse, die für uns in Deutschland ganz unmöglich sind. [A. 211.]

Studien über den Ammoniaksodaprozeß.

VON WALTHER HEMPEL UND HERMANN TEDESCO.

Dissertation der technischen Hochschule zu Dresden.

(Eingegangen 13.11. 1911.)

Ogleich eine ziemlich umfangreiche Literatur über den Ammoniaksodaprozeß existiert, so gibt es doch keine Arbeit, die die fraglichen Umsetzungen unter den Bedingungen ermittelt hätte, unter denen man in der Technik arbeitet. Fedotieff hat eine größere Untersuchung unter dem Titel: „Der Ammoniaksodaprozeß vom Standpunkte der Phasenlehre“⁹¹⁾ veröffentlicht, die die Gleichgewichtsbedingungen bei 15° festgestellt hat, er verwendet Lösungen, die durch Einleiten von Kohlen-säure bei Atmosphärendruck gesättigt waren.

Aus den Mitteilungen von Bradburn⁹²⁾, Jurisch⁹³⁾ und Schreiber geht aber hervor, daß man in der Praxis bei 30° und unter einem Überdruck von 1,8 Atm. arbeitet. Wegen der Unbeständigkeit des Ammoniumbicarbonats bei Temperaturen über 15° unter gewöhnlichem Druck ist es natürlich von größter Bedeutung, daß man bei derartigen Untersuchungen die Bedingungen möglichst genau einhält, die die Praxis benutzt, zumal bekannt ist, daß bei gewöhnlicher Temperatur das ausgeschiedene Natriumbicarbonat so schlammig ausfällt, daß es nur schlecht filtriert werden kann. Die Untersuchungen wurden in einer starkwandigen Porzellanbüchse von 1500 ccm Inhalt vorgenommen, die mittels eines gut aufgeschliffenen Porzellan-

⁸⁴⁾ Stahl u. Eisen 1910, 497.

⁸⁵⁾ Ber. Int. Kongr. Prakt. Hüttenw. 1910, 224. Stahl u. Eisen 1910, 1064.

⁸⁶⁾ Stahl u. Eisen 1910, 1411. Diese Z. **23**, 2154 (1910).

⁸⁷⁾ Metallurg. Chem. Eng. 1910, 179. Diese Z. **23**, 1916 (1910).

⁸⁸⁾ Metallurg. Chem. Eng. 1910, 563.

⁸⁹⁾ Metallurg. Chem. Eng. 1910, 229. Diese Z. **23**, 1915 (1910).

⁹⁰⁾ Met. Italiana 1910, 141.

⁹¹⁾ Stahl u. Eisen 1910, 1264.

⁹²⁾ Stahl u. Eisen 1910, 1514.

⁹³⁾ Rev. de Métall. 1910, 1.

⁹⁴⁾ Metallurg. Chem. Eng. 1910, 450.

⁹⁵⁾ L'Industria 1910, 372.

¹⁾ Diese Z. **17**, 1657 (1904).

²⁾ Diese Z. **21**, 78 (1908).

³⁾ Chem.-Ztg. 1906, 904.

deckels völlig gasdicht abgeschlossen werden konnte. Durch ein passendes Eisengestell konnte die Büchse mit dem Deckel in eisernen Trägern gedreht werden. Zum Ausgleich der Temperatur war die Porzellanbüchse mit einem Eisenblechmantel umgeben, der durch eine kleine Gasflamme beliebig hoch erwärmt werden konnte. Der ganze Apparat war in einen Isolierkasten aus Kork eingesetzt, der sich in einem kleinen, mit Glasfenstern versehenen Holzverschlag befand. So war er möglich, den ganzen Apparat tagelang auf einer Temperatur von 30° zu halten und die notwendigen Filtrationen ebenfalls bei 30° auszuführen. Mittels eines kleinen Wassermotors konnte das Eisengestell mit der Büchse in langsame Umdrehung versetzt werden.

Eine durch die Achse des Apparates gehende Bohrung gestattete, aus einer Flasche mit flüssiger Kohlensäure während der Bewegung Kohlensäure unter Druck einzuleiten, der mittels eines Reduzierventiles auf 1,8 Atm. Überdruck gehalten wurde. Ein ebenfalls durch die Achse in das Innere eingeführtes Thermometer gestattete die Beobachtung der Temperaturen.

Da es sich zeigte, daß beim Einleiten der Kohlensäure in die ammoniakalische Chlornatriumlösung eine sehr starke Erwärmung stattfand, so wurde der Apparat so eingerichtet, daß man im Anfang der Reaktion durch Einblasen von Luft die Porzellanbüchse von außen kühlen konnte.

Es gelang so leicht, die Temperaturen im Reaktionsraum bis auf $\frac{1}{2}^{\circ}$ konstant zu erhalten.

Nach etwa drei Stunden war gewöhnlich Temperaturgleichgewicht eingetreten, es wurde dann die Trommel mit den ausgeschiedenen Salzen noch 5—6 Stunden gerührt, so daß sich vollständiges Gleichgewicht einstellen mußte. Daß die Reaktion nach ca. drei Stunden ihr Ende erreicht hatte, konnte auch dadurch festgestellt werden, daß beim Schließen der Kohlensäureflasche der Druck im Arbeitsgefäß konstant blieb.

Die zu den Versuchen verwendete Kochsalzlösung wurde in der Weise hergestellt, daß man in einem großen Gefäß mit dest. Wasser einen Beutel mit Kochsalz mehrere Tage einhängte. Man erhielt so eine Salzsole, die entsprechend der Chlor-titration 304 g NaCl in 1000 ccm Lösung enthielt; eine gesättigte Lösung würde bei 15° 317,8 g NaCl enthalten. Da aber nach J u r i s c h ⁴⁾ in der Praxis mit Solen gearbeitet wird, die höchstens 304 g NaCl pro Liter haben, so wurde diese Sole als Ausgangsmaterial benutzt.

Die Analyse ergab, daß die Sole pro Liter 6,5 g CaCl_2 und 1,5 g MgCl_2 enthielt.

Einige Versuche lehrten, daß man durch Zusatz einer dem Kalkgehalt entsprechenden doppelten Menge von Soda und einer dem Magnesiagehalt entsprechenden doppelten Menge von Natronlauge zur kochenden Sole diese beiden Verunreinigungen beinahe vollständig entfernen konnte. Nach dem Absitzenlassen des so entstandenen Niederschlages wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure genau neutralisiert, und das so frei gemachte Kohlendioxyd durch Einblasen von Luft entfernt.

Die so gereinigte Sole enthielt 0,01% CaCl_2 und

0,009% MgCl_2 neben geringen Mengen von schwefelsaurem Natron, was ja in jedem Kochsalz vorhanden ist.

Unter Ansehung dieses Umstandes wurde diese Sole zu allen Versuchen verwendet.

Bei den Versuchen wurde in der Weise verfahren, daß man nur 500 ccm von der Sole in die Porzellanbüchse des Reaktionsapparates brachte, damit nicht etwa durch Auskrystallisieren von Natriumbicarbonat eine Verstopfung der Kohlensäure-zuleitungsröhre eintreten konnte. Das für die Versuche gebrauchte Ammoniak wurde im Anfang aus Chlorammonium mit ungelöschem Kalk entwickelt, später einer Flasche mit flüssigem Ammoniak entnommen.

Die Sole wurde durch Einleiten von Ammoniak mit demselben mehr oder weniger gesättigt. Während des Einleitens wurde der Ammoniakgehalt der Sole von Zeit zu Zeit durch Herausnahme von Proben und Titration mit normaler Schwefelsäure und Methylorange als Indicator geprüft.

Die Arbeitsweise gestaltete sich so, daß man die ammoniakalische Sole dann in dem beschriebenen Apparat unter einen Überdruck von 1,8 Atm. bei 30° mit Kohlendioxyd absättigte. Im Anfang mußte der Apparat dabei gekühlt, gegen Ende mittels einer Gasflamme erwärmt werden. Nach Beendigung der Versuche, die ungefähr 9 Stunden Zeit in Anspruch nahmen, wurde der ausgeschiedene Bodenkörper von der Mutterlauge in einem Büchnertrichter getrennt, bis durch Pressen und Saugen keine Flüssigkeit mehr entfernt werden konnte. Die Mutterlauge wurde gewogen und in einer Stöpselflasche aufgehoben. Der Bodenkörper wurde dreimal mit je 125 ccm Natriumbicarbonatlösung gedeckt, die bei 30° gesättigt worden war. Die Decklaugen wurden für sich aufgehoben, der Bodenkörper gewogen.

Es wurde bestimmt:

1. in der Ausgangslösung
 - a) der Cl-Gehalt
 - b) der NH_3 -Gehalt,
2. in der Mutterlauge
 - a) der Cl-Gehalt
 - b) der NH_3 -Gehalt,
 - c) der CO_2 -Gehalt
 - d) der Na-Gehalt,
3. im Bodenkörper
 - a) der Cl-Gehalt
 - b) der NH_3 -Gehalt,
 - c) der CO_2 -Gehalt,
4. in den Decklaugen
 - a) der Cl-Gehalt
 - b) der NH_3 -Gehalt.

Der Cl-Gehalt aller Bestandteile wurde durch Titration der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mittels AgNO_3 ($\frac{1}{10}$ -n.) und Zurücktitrieren mit NH_4CNS ($\frac{1}{10}$ -n.) unter Anwendung von Eisensalaun als Indicator bestimmt.

Der NH_3 -Gehalt wurde durch Destillation einer bestimmten Menge der zu untersuchenden Lauge bzw. Körpers mit NaOH in einer bestimmten Menge normal H_2SO_4 und Zurücktitrieren mit normal KOH unter Anwendung von Methylorange als Indicator bestimmt.

Das in der Mutterlauge befindliche Na wurde als NaCl bestimmt, indem 25 ccm Lauge unter Zusetzen von HCl in einer Platinschale eingedampft und die Ammoniumsalze durch Glühen verjagt wurden.

Da jedoch in der Mutterlauge ein Teil des Na

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1906, 823.

als Na_2SO_4 vorhanden war, so wurde von dem Gesamtrückstand der vorher bestimmte Gehalt an Na_2SO_4 abgezogen, und von der Differenz das Na bestimmt, das als NaCl oder NaHCO_3 in der Mutterlauge vorhanden war.

Der CO_2 -Gehalt der Mutterlauge wurde durch Titration mit normaler H_2SO_4 und Methylorange als Indicator festgestellt.

Die CO_2 -Bestimmung im Bodenkörper bot besondere Schwierigkeiten, da derselbe im feuchten Zustande analysiert werden mußte.

Eine sehr genaue Bestimmung wurde dadurch erreicht, indem man 9–10 g desselben in dem in Fig. 1 abgebildeten Apparate analysierte.

Der Apparat besteht aus dem Zersetzungskolben A, dem Kompensationsgefäß B und der Gasometerflasche C. Der zu untersuchende Bodenkörper wird in dem Kolben A durch Einlaufenlassen von 50 ccm Salzsäure zersetzt. Das mit Glassplittern gefüllte Röhrchen a hält alle tropfenförmig mitgerissenen Teilchen zurück. Die so entwickelte Kohl-

ensäure dem ausgeflossenen Wasser 9 ccm zugezählt werden mußten, um das wahre Volumen zu finden.

Unter Übergehung aller Details der Untersuchungen sind in den beiden nachfolgenden Tabellen I und II die Resultate der Versuche zusammengestellt.

Tabelle I zeigt, wie viele Prozente der zum Versuch verwendeten Menge Cl, NH_3 und Na sich im Bodenkörper und in den einzelnen Laugen befinden.

Aus Spalte 1 ist ersichtlich, daß mit zunehmender NH_3 -Konzentration zuerst die Chlormenge in der Mutterlauge sinkt, dann ziemlich konstant bleibt und bei starker Zunahme von Ammoniak plötzlich schnell fällt.

Die Schwankungen beider Versuche 2–8 sind dadurch hervorgerufen, daß es unmöglich war, die Mutterlauge gleichmäßig stark vom Bodenkörper abzusaugen.

Spalte 2 und 3 zeigen, daß mit zunehmender

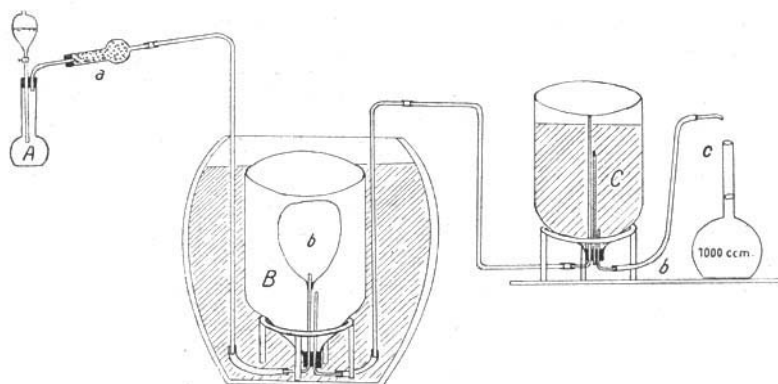


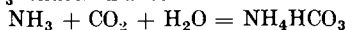
Fig. 1.

ensäure tritt durch das Verbindungsrohr in einen in der Flasche B befindlichen Kollodiumballon, bläht diesen auf und verdrängt dadurch in ihrem Volumen gleiches Volumen Luft nach der Flasche C, welches ein entsprechendes Volumen Wasser in einen vorgelegten Meßkolben treten läßt. Durch Wägung oder Messung des ausgetretenen Wassers kann so das Volumen einer großen Quantität der entwickelten Kohlensäure genau bestimmt werden. Um die Temperaturschwankungen des Arbeitsraumes zu eliminieren, ist die Flasche B in einem großen Gefäß mit Wasser aufgestellt. Der Kollodiumballon verhindert, daß die entwickelte Kohlensäure mit Wasser in Berührung kommt, was wegen der nicht unbedeutenden Löslichkeit derselben vermieden werden muß.

Vor und nach der Analyse wird das zum Abschluß des Wassers dienende Rohr c genau auf Wasserniveau eingestellt, was durch ein bei b eingeschaltetes Gummistück leicht ausgeführt werden kann.

Von der ausgeflossenen Wassermenge sind 50 ccm, die Menge der zugeflossenen Salzsäure, abzuziehen, während die Menge der durch die Flüssigkeit in A absorbierte Kohlensäure hinzugerechnet werden muß. Um diesen Wert zu bestimmen, wurde ein direkter Versuch mit chemisch reiner Soda gemacht, es ergab sich, daß bei einer Entwicklung von

Ammoniakkonzentration, die Mengen von NaCl in der Mutterlauge sinken, während der Gehalt an Chlorammonium steigt, um plötzlich stark abzunehmen. Das plötzliche Sinken des Chlorammoniumgehaltes wird dadurch hervorgerufen, daß beim Einleiten von CO_2 in die Lösung, welche einen großen Überschuß an Ammoniak hat, sich viel NH_4CO_3 bildet. Da bei der Reaktion



Wasser chemisch gebunden wird, so wird die Lösung immer konzentrierter, so daß sich NH_4Cl fast ausscheidet.

Hierdurch erklärt sich auch das plötzliche Sinken der gesamten Chlormenge in Spalte 1.

Spalte 4, 5 und 6 zeigen, wieviel Prozente der angewandten Ammoniakmenge in der Mutterlauge sind. Bei Versuch 2–7 beträgt dies ca. 80%. Wird die Ammoniakkonzentration noch mehr erhöht, so wird sich viel kohlensaures Ammoniak bilden, welches sich im Bodenkörper ausscheidet. Da man in der Ammoniaksodafabrikation kohlensaures Ammoniak schwer aus dem Bodenkörper gewinnen kann, darf die Ammoniakkonzentration nicht zu groß sein.

Spalte 1 zeigt, wie die Prozente NaCl mit steigender NH_3 -Konzentration abnehmen, indem ein immer größerer Teil in NaHCO_3 umgesetzt wird.

Spalte 13–18 zeigt, wieviel Prozent der an-

Tabelle 1

Nummer.	1000 ccm Ausgangslösung enthalten			Mutterlauge												ausgedeckter Bodenkörper								Decklauge 1		Decklauge 2		Decklauge 1	
	NH_3^E	NaCl^E	$\text{NH}_3 : \text{NaCl}$	Gesamt	Cl			NH_3			Na			Cl			NH_3	Gesamt	Na			Cl	NH_3	Cl	NH_3				
					als NaCl	als NH_4Cl	Gesamt	als NH_4Cl	als NH_4HCO_3	als NaCl	als NH_4Cl	NH_3	Gesamt	als NaCl	als NaHCO_3														
1	17,99	291,97	1 : 4,714	96,18	79,76	16,42	95,2	78,36	16,84	79,76	0,18	0,37	17,85	0,18	17,67	3,42	3,65	0,26	0,77	0,05	0								
2	57,892	274,66	1 : 1,3780	87,27	37,65	49,61	81,56	67,43	14,07	37,66	0,02	2,03	59,9	0,02	59,88	10,13	12,72	2,46	2,74	0,16	0,28								
3	58,21	272,86	1 : 1,3615	83,02	33,82	49,18	82,72	66,97	17,75	33,82	0,017	2,08	59,8	0,017	59,783	13,79	13,01	2,79	2,01	0,38	0,55								
4	63,712	270,66	1 : 1,2338	85,06	32,69	52,37	82,41	64,92	17,79	32,69	0,026	3,122	64,04	0,026	64,014	12,67	11,0	2,17	2,36	0,294	0,795								
5	72,35	264,92	1 : 1,065	82,82	29,24	53,58	79,67	57,06	22,61	29,24	0,04	3,06	67,9	0,04	67,86	14,38	13,69	2,10	2,23	0,31	0,68								
6	76,52	262,22	1,0134 : 1	82,01	28,51	53,50	80,51	52,84	27,67	28,51	0,01	3,11	72,14	0,01	72,13	11,70	11,20	6,22	4,96	0,14	0,14								
7	82,86	257,86	1,1062 : 1	83,86	23,91	59,95	80,80	54,19	26,61	23,91	0,005	2,97	76,2	0,005	76,195	12,51	12,29	2,62	2,91	0,43	1,39								
8	133,27	222,56	2,071 : 1	86,22	17,59	68,63	60,54	33,22	27,42	17,59	0,02	13,48	82,19	0,02	82,17	13,52	11,52	0,81	8,16	0,09	6,28								
9	210,31	194,98	3,737 : 1	39,51	10,51	29,30	11,4	7,81	3,59	10,51	0,01	57,82	89,61	0,01	89,60	37,3	11,48	17,79	10,76	5,39	8,46								

Tabelle 2

Nr.	1000 ccm Ausgangslösung enthalten					Der Bodenkörper (ausgedeckt) enthält										Es betrug die Ausbeute an NaHCO_3 berechnet in % auf die angewendeten Mengen		
	NH_3	Mol	g	NaCl	Mol	$\text{NH}_3 : \text{NaCl}$	NaHCO_3					NaCl					NH_2HCO_3	
							g	Mol	g	%	g	%	g	%	g	%	%	%
1	17,99	1,0582	291,97	4,9884	1 : 4,714	74,13	0,8822	0,504	0,681	0,3	0,42	17,67	83,37	59,05	81,37	59,783	78,98	71,25
2	57,892	3,4054	274,66	4,6928	1 : 1,378	232,84	2,7710	0,07	0,033	5,466	2,277	59,05	81,37	59,783	81,36	78,98	71,25	68,86
3	58,21	3,4242	272,86	4,662	1 : 1,3615	234,18	2,7866	0,047	0,016	5,620	2,325	64,014	83,67	72,25	71,25	68,86	39,67	24,45
4	63,712	3,7478	270,66	4,6242	1 : 1,2338	248,76	2,9602	0,07	0,028	9,238	3,554	10,28	11,06	11,46	83,50	69,48	89,60	24,45
5	72,35	4,250	264,92	4,5262	1 : 1,065	258,02	3,0706	0,105	0,037	10,28	3,841	4,185	72,13	71,25	68,86	39,67	24,45	24,45
6	76,52	4,5010	260,22	4,446	1,0134 : 1	269,46	3,2068	0,023	0,009	11,06	4,185	72,13	71,25	68,86	39,67	24,45	24,45	24,45
7	82,86	4,8742	257,86	4,4058	1,1062 : 1	282,08	3,3570	0,014	0,005	11,46	4,185	72,13	71,25	68,86	39,67	24,45	24,45	24,45
8	133,27	7,8392	222,56	3,7852	2,071 : 1	261,34	3,1102	0,034	0,0139	83,50	24,301	82,17	39,67	24,45	24,45	24,45	24,45	24,45
9	210,31	12,377	194,98	3,3313	3,737 : 1	248,5	2,9574	0,008	0,0008	565,30	69,48	89,60	24,45	24,45	24,45	24,45	24,45	24,45

gewendeten Mengen Cl und NH_3 sich in den drei Decklaugen befinden. Mit zunehmender NH_3 -Konzentration der Ausgangslösung enthalten die Decklaugen immer mehr Chlor und Ammoniak. Demnach muß die Verunreinigung des ungedeckten

in den beiden letzten Spalten, wie viel Prozent des in der Ausgangslösung enthaltenen NaCl und NH_3 zur Gewinnung von NaHCO_3 verwertet wurde. Spalte I zeigt, daß mit zunehmender Ammoniakkonzentration die Menge des ausgefallenen NaHCO_3

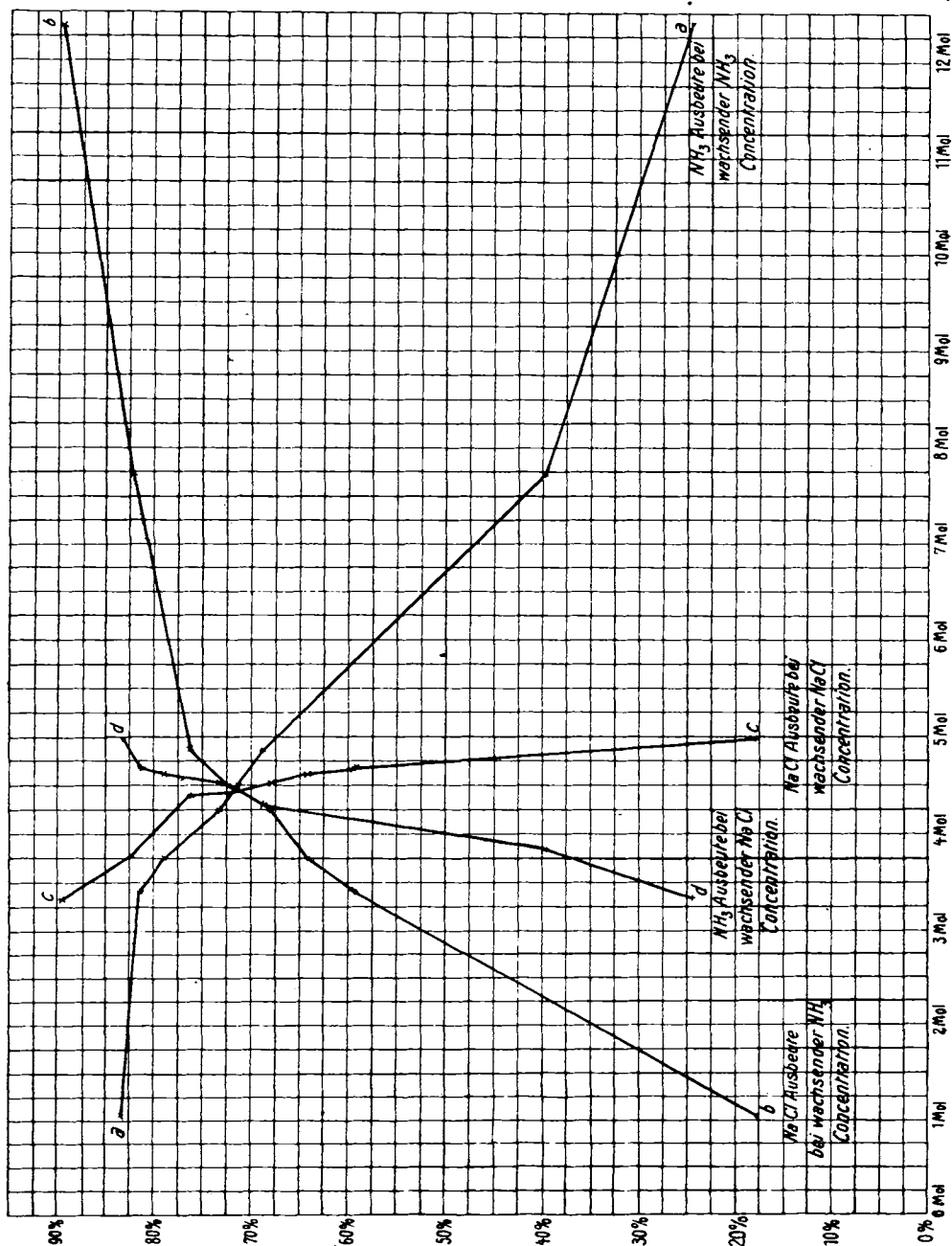


Fig. 2.

Bodenkörpers mit der Ammoniakkonzentration auch wachsen.

Da die Menge des Bodenkörpers größer wird, nimmt auch die Menge der ihn durchtränkenden durch Absaugen nicht mehr zu entfernenden Lauge zu. Diese Lauge enthält NaCl, NH_4Cl und NH_4HCO_3 gelöst.

Tabelle II ermöglicht einen Vergleich über die Zusammensetzung der Bodenkörper, die bei den verschiedenen Versuchen erhalten wurden und zeigt

ständig zunimmt, bis ein geringer Überschuß von NH_3 vorhanden ist. Versuch 7. Dann vermindert sich die Menge des gewonnenen NaHCO_3 . Durch eine höhere Konzentration der Ausgangslösung an NH_3 sinkt die Menge des gelösten NaCl, wodurch auch die Menge des als NaHCO_3 ausgeschiedenen Na kleiner wird. Es ergibt sich also hieraus, daß bei der Ammoniaksodafabrikation das meiste NaHCO_3 gewonnen wird, wovon ein kleiner Überschuß an NH_3 angewendet wird. Es kann in

der Praxis jedoch nicht nur darauf gesehen werden, möglichst viel zu gewinnen, sondern auch darauf, wie rein das Produkt ist. Spalte 3—4 zeigt die Verunreinigung des Bodenkörpers mit NaCl. Die anfangs etwas stärkere Verunreinigung wird mit wachsendem NH_3 -Gehalt der Ausgangslösung bald so gering, daß sie nicht mehr in Betracht gezogen zu werden braucht. Die Verunreinigung durch NH_3 bezüglich NH_4HCO_3 wächst konstant mit der NH_3 -Konzentration der Ausgangslösung und ist bei einem großen Überschuß an NH_3 so groß, daß ein derartiges Produkt in der Praxis nicht mehr zu verwerthen ist.

Bei der Wahl der NaCl- und NH_3 -Konzentration der Ausgangslösung wird den größten Einfluß haben, wieviel von den in der Lauge befindlichen NaCl und NH_3 zur Gewinnung von NaHCO_3 verwertet wird. Dies ist aus Spalte 7 und 8 ersichtlich. Je mehr NH_3 angewendet wird, ein um so größerer Prozentsatz des angewendeten NaCl setzt sich um und scheidet sich als NaHCO_3 ab. Es steigt also die Ausbeute aus NaCl. Es wird aber bei steigender NH_3 -Konzentration die Verwertung von NH_3 zur NaHCO_3 -Gewinnung immer geringer. Es bildet sich mehr NH_4HCO_3 . Demnach wird auch mehr CO_2 gebraucht, die nicht zur Sodadarstellung verwertet wird. Außerdem wird sich NH_4HCO_3 ausscheiden und den Bodenkörper verunreinigen, was den oben erwähnten Nachteil hat.

Einen Einfluß auf die Wahl der Laugenzusammensetzung hat auch der Umstand, ob die Fabrik NaCl durch viel Frachten teuer hat oder als Sole direkt aus der Grube pumpen kann. Im ersten Fall muß sie sehen, möglichst eine gute Ausbeute aus NaCl zu erhalten und deshalb NH_3 im Überschuß anwenden. Steht aber eine billige Sole zur Verfügung, so wird bei Anwendung einer geringen NH_3 -Konzentration zwar mehr NaCl ungenutzt bleiben, aber es wird weniger NH_3 und CO_2 gebraucht, und die Kosten gespart, die die Verjagung des im Bodenkörper befindlichen NH_4HCO_3 erfordert. Die Wahl der Konzentration der Ausgangslösung wird sich also stark nach dem Preise des zur Verfügung stehenden NaCl und NH_3 richten.

Fig. 2 zeigt die in Spalte 7 und 8 gefundenen Resultate zu Kurven zusammengestellt. Auf der einen Achse sind die NH_3 - und NaCl-Konzentrationen aufgetragen, und zwar entsprechen vier Teilstriche einem Molekül NH_3 bzw. NaCl pro Liter Lauge. Auf der anderen Achse sind die Ausbeuten an NaHCO_3 in Prozenten eingezeichnet. Vier Teilstriche entsprechen 10%. Kurve a—a zeigt die Ausbeute an NaHCO_3 , bezogen auf die angewendeten Mengen NH_3 , bei wachsender NH_3 -Konzentration, b—b die Ausbeute, bezogen auf die angewendeten Mengen NaCl bei wachsender NH_3 -Konzentration. Man sieht hier deutlicher als wie in der Tabelle, wie die NH_3 -Ausbeute allmählich fällt, und die NaCl-Ausbeute ansteigt. Kurve c—c zeigt die Ausbeute an NaCl, bezogen auf die angewendeten Mengen NaCl bei wachsender NaCl-Konzentration und d—d die Ausbeute an NH_3 , bezogen auf die angewendeten Mengen NH_3 bei wachsender NaCl-Konzentration. Steigt die NaCl-Konzentration, so nimmt die Ausbeute aus NaCl ab, während die aus NH_3 wächst. Es ist an Hand dieser Kurve leicht möglich,

Tabelle 3. Wirkungsgrad der Decklauge.

Nummer	1000 ccm Ausgangslösung enthalten				Decklauge 1 entfernte				Decklauge 2 entfernte				Decklauge 3 entfernte				Es blieb im Bodenkörper			
	g NH_3	g NaCl	NH_3 : NaCl		Cl		NH_3		Cl		NH_3		Cl		NH_3		Cl		NH_3	
					g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%
1	17,99	291,97	1 : 4,714		3,031	87,65	0,328	76,51	0,231	6,68	0,069	16,03	0,042	1,21	—	—	0,1543	4,46	0,032	7,46
2	57,892	274,66	1 : 1,3780		8,328	79,16	3,68	74,15	2,031	19,30	0,6296	12,96	0,1393	1,32	1,34	0,0648	0,0232	0,22	0,5886	11,82
3	58,21	272,86	1 : 1,3615		11,41	81,18	3,786	73,58	2,312	16,45	0,583	11,33	0,321	2,28	3,30	0,170	0,013	0,09	0,606	11,79
4	63,712	270,66	1 : 1,2338		10,402	83,56	3,503	63,64	1,482	14,32	0,752	13,66	0,241	1,93	4,62	0,254	0,0213	0,19	0,995	18,08
5	72,35	264,92	1 : 1,065		11,555	85,4	4,944	69,62	1,691	12,50	0,805	11,34	0,252	1,86	3,45	0,245	0,032	0,24	1,107	15,59
6	76,52	262,22	1,0134 : 1		9,233	64,72	4,286	57,68	4,912	34,43	1,898	25,54	0,1145	0,80	0,0544	0,0544	0,0075	0,05	1,193	16,05
7	82,86	257,86	1,1062 : 1		9,784	80,38	5,092	62,83	2,048	16,82	1,207	14,89	0,338	2,77	7,07	0,573	0,005	0,04	1,233	15,21
8	133,27	222,56	2,071 : 1		9,083	93,64	7,678	29,2	0,5425	5,59	5,438	20,68	0,0612	0,63	15,93	4,190	0,0145	0,14	8,991	34,19
9	210,31	194,98	3,737 : 1		21,85	61,66	12,074	12,97	10,425	29,42	11,3254	12,17	3,158	8,91	9,51	8,851	0,0021	0,006	60,821	65,35

für andere NaCl- und NH_3 -Konzentrationen die Ausbeute an NaHCO_3 festzustellen.

Eine Lösung, die 4,473 Mol. NaCl und NH_3 pro Liter enthält, in der also NaCl und NH_3 in äquivalenten Mengen gelöst sind, ist auch die Ausbeute an NaHCO_3 , berechnet auf die angewendeten Mengen NaCl und NH_3 , gleich. Es müssen sich also alle vier Kurven in einem Punkte schneiden. Die Ausbeute beträgt 71,19%.

Mit Hilfe der Tabelle und der aufgestellten Kurve ist es möglich, mit Berücksichtigung der NaCl- und NH_3 -Preise und der Kosten der zur Calcination dienenden Feuerung für jeden Betrieb auszurechnen, welche Konzentration der Ausgangslösung zur Gewinnung der Ammoniaksoda am rentabelsten ist.

Tabelle 3 zeigt den Wirkungsgrad der Decklaugung, d. h. wieviel Prozent der im ungedeckten Bodenkörper vorhandenen Verunreinigungen durch die Decklaugen entfernt werden.

Es ist natürlich, daß die Decklaugung 1 den größten Teil der Verunreinigungen herauszieht, besonders die durch Cl, Cl an NH_3 und Na gebunden, wird nicht als fester Körper in dem ungedeckten Bodenkörper sein, sondern gelöst in der den Bodenkörper noch durchtränkenden Mutterlaugung, die leicht von der Decklaugung verdrängt wird. NH_3 kann nicht so gut durch Decklaugung 1 beseitigt werden, besonders bei den Präparaten, bei denen ein großer NH_3 -Überschuß angewendet wurde. Es ist NH_3 teilweise als NH_4HCO_3 fest ausgeschieden, und die an Na_4HCO_3 gesättigte Decklaugung kann nicht viel NH_4HCO_3 lösen.

Durch Decklaugung 2 und 3 wird Cl fast vollständig aus dem Produkte entfernt, so daß der gedeckte Bodenkörper nur noch sehr wenig enthält. Die Verunreinigung an NH_3 mit Decklaugung 2 und 3 herauszubringen, gelang aus dem oben genannten Grunde nicht. Da aber NH_3 als NH_4HCO_3 im Bodenkörper sein muß — alles Cl ist als NaCl berechnet —, so wird nach dem Calcinieren alles NH_3 aus der Soda entfernt sein. Es haben demnach die

drei Decklaugen so gewirkt, daß aus dem Bodenkörper eine fast ganz reine Soda hergestellt werden konnte. Da dies bei der Herstellung der Ammoniaksoda sehr wichtig ist, so war die Wirkung der Decklaugen eine gute.

Versuch mit einer völlig gesättigten und einer verdünnten Ausgangslösung.

Bei den vorhergehenden Untersuchungen wurde die Ausgangslösung zur Darstellung von Ammoniaksoda so hergestellt, wie es in den Fabriken gemacht wird. Diese Lösungen sind jedoch noch nicht völlig gesättigt, sondern es ist möglich, Laugen herzustellen, die bei gleichem NH_3 -Gehalt noch mehr NaCl gelöst enthalten bzw. bei gleichem NaCl-Gehalt mehr NH_3 aufnehmen. Es war nun von Interesse, zu erfahren, wie sich diese Lösungen beim Carbonisieren verhalten. Deshalb wurde eine bei Zimmertemperatur (21°) völlig gesättigte Lösung carbonisiert.

Es wurde zufällig fast genau so viel NH_3 angewendet wie bei Versuch 6. Es seien darum die gefundenen Resultate in derselben Weise miteinander verglichen, wie hier in Tabelle I und II geschehen ist.

Es enthielten die Ausgangslösungen pro 1000 Kubikzentimeter:

Nr.	NH_3		NaCl		$\text{NH}_3 : \text{NaCl}$
	g	Mol	g	Mol	
6	76,52	4,5010	260,22	4,466	1,0134 : 1
10	74,71	4,3944	280,48	4,792	1 : 1,0905

Da bei Produkt 10 etwas stärker als bei 6 die Mutterlaugung abgesaugt war, und deshalb die Mutterlaugen und Decklaugen der beiden Produkte etwas verschieden sein mußten, läßt sich hierin ein ganz scharfer Vergleich nicht anstellen. Von den in den Ausgangslösungen befindlichen Mengen Cl, NH_3 und Na enthielt die Mutterlaugung in Prozenten:

Nummer	Cl			NH_3			Na		
	Gesamt	als		Gesamt	als		Gesamt	als	
		NaCl	NH_4Cl		NH_4Cl	NH_4HCO_3		NaCl	NaHCO_3
6	82,01	28,51	53,50	80,51	52,84	27,67	28,51	28,51	—
10	86,78	26,64	60,14	84,93	65,59	19,34	26,64	26,64	—

Trotzdem sieht man bei Versuch 10 deutlich, daß sich mehr NaCl umgesetzt hat, und dadurch die NH_4Cl -Mengen gestiegen sind.

Wie verschieden stark die Mutterlaugen abgesaugt worden sind, sieht man aus folgendem Vergleich der Decklaugen.

Nummer	Decklaug 1				Decklaug 2				Decklaug 3			
	Cl ⁶⁾		NH ₃		Cl		NH ₃		Cl		NH ₃	
	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	g
6	9,233	11,70	4,286	11,20	4,912	6,22	1,898	4,96	0,1145	0,14	0,0544	0,14
10	9,085	10,68	3,62	9,69	1,498	1,76	0,683	1,83	0,27	0,32	0,231	0,62

⁶⁾ Die Prozente sind berechnet auf die in der Ausgangslösung befindlichen Mengen Cl und NH_3 .

Der Wirkungsgrad der Decklaugen war natürlich auch ein verschiedener. Ein Vergleich hierüber ist deshalb zwecklos.

Die verschiedene Stärke des Absaugens der Mutterlauge hat auf die Beschaffenheit des aufgedeckten Bodenkörpers keinen Einfluß mehr. Des-

halb wird ein Vergleich der beiden Bodenkörper einen Einblick darein geben, wie die verschiedenen Konzentrationen der Ausgangslösung die Gewinnung von Ammoniaksoöa beeinflussen.

Es enthielten die Bodenkörper:

Nummer	NaHCO ₃		NaCl		NH ₄ HCO ₃		Ausbeute an NaHCO ₃ in % berechnet auf die angewendeten Mengen	
	g	Mol	g	%	g	%	NaCl	NH ₃
6	269,46	3,2068	0,023	0,009	11,06	4,185	72,13	71,25
10	271,16	3,2268	0,106	0,043	8,92	3,63	67,335	73,43

Es war also durch die Erhöhung der Konzentration der Lösung durch weiteres Auflösen von NaCl möglich, noch mehr NaHCO₃ zur Ausscheidung zu bringen. Das Produkt war jedoch mehr durch NaCl verunreinigt, während der NH₄HCO₃-Gehalt zurückging. Die Ausbeute des NaCl sank um 4,8%, während die NH₃-Ausbeute um 1,8% stieg.

Um in dieser Arbeit keine Lücke zu lassen, war es nötig, auch einen Versuch mit einer in bezug auf NH₃ verdünnten Lösung zu machen. Wenn auch im voraus bestimmt angenommen werden konnte, daß dadurch die Menge des gewonnenen NaHCO₃ zurückgehen würde, so war es jedoch interessant, die Resultate eines unter diesen Bedingungen gemachten Versuches kennen zu lernen.

Die Analyse ergab folgende Resultate, die wieder mit Versuch 6 in der früheren Weise verglichen sind, da man annähernd die gleiche Menge NaCl angewendet hatte.

Es enthielt die Ausgangslösung pro 1000 ccm:

Nr.	NH ₃		NaCl		NH ₃ : NaCl
	g	Mol	g	Mol	
6	76,52	4,5010	260,22	4,446	1,0134 : 1
11	40,822	2,4054	262,34	4,4822	1 : 1,8663

Von den in den Ausgangslösungen befindlichen Mengen Cl, NH₃ und Na enthielt die Mutterlauge in Prozenten:

Nr.	Cl			NH ₃			Na		
	Gesamt	als		Gesamt	als		Gesamt	als	
		NaCl	NH ₄ Cl		NH ₄ Cl	NH ₄ HCO ₃		NaCl	NaHCO ₃
6	82,01	28,51	53,50	80,51	52,84	27,67	28,51	28,51	
11	86,66	49,03	37,63	86,19	70,23	15,96	49,03	49,03	

In den Decklaugen waren enthalten Prozente der angewendeten Mengen:

Nr.	Decklauge 1				Decklauge 2				Decklauge 3			
	Cl		NH ₃		Cl		NH ₃		Cl		NH ₃	
	g	%	g	%	g	%	g	%	%	g	g	%
6	9,233	11,70	4,286	11,20	4,912	6,22	1,898	4,96	0,1145	0,14	0,0544	0,14
11	6,835	8,59	1,523	7,46	3,084	3,88	0,619	3,03	0,642	0,81	0,2028	0,99

Obwohl auch hier, wie aus der Tabelle über die Decklaugen hervorgeht, die Mutterlaugen nicht gleichmäßig vom Bodenkörper abgesaugt waren, so sieht man doch, daß bei Versuch 11 ein bedeutend größerer Teil des Na in der Mutterlauge geblieben ist und zur Sodagewinnung nicht verwertet ist als bei Versuch 6. Ob Na als NaCl, wie es hier

berechnet ist, oder als NaHCO₃ gelöst bleibt, ist für die Berechnung der Ausnutzung des NaCl zur Sodadarstellung gleich.

Eine Zusammenstellung der Analysenresultate der aufgedeckten Bodenkörper ermöglicht einen besseren Vergleich.

Nummer	NaHCO ₃		NaCl		NH ₄ HCO ₃		Ausbeute an NaHCO ₃ in % bezogen auf die angewendeten Mengen	
	g	Mol	g	Mol	g	%	NaCl	NH ₃
6	269,46	3,2068	0,023	0,009	11,06	4,185	72,13	71,25
11	164,68	1,9598	0,152	0,166	1,848	2,192	43,72	81,48

Man sieht hieraus, daß die Menge des erhaltenen NaHCO_3 und die NaCl -Ausbeute so stark herabgeht, daß es in der Praxis ganz unrentabel wird, mit an NH_3 zu verdünnten Lösungen zu arbeiten.

Einfluß der Temperaturunterschiede auf den Ammoniaksodaprozeß.

Alle in vorhergehendem beschriebenen Versuche waren bei 30° ausgeführt worden, weil bei dieser Temperatur in der Praxis gearbeitet wird, und diese Arbeit Aufklärung geben soll, wie der Verlauf des Ammoniaksodaprozesses in den Fabriken ist. Es ist nun auch von großem Interesse, zu erfahren, welchen Einfluß eine Temperatursteigerung über 30° auf den Prozeß ausübt. Aus diesem Grunde wurde ein Versuch bei 40° ausgeführt. Es wurden sonst alle Bedingungen so eingehalten, wie bei den obigen Versuchen. Nur das

Carbonisieren der Lauge, das Absaugen und Decken des Bodenkörpers fand bei 40° statt.

Da man zufällig beinahe die gleichen Quantitäten von NaCl und NH_3 angewendet hatte, die bei Versuch 10 benutzt wurden, so sind im nachfolgenden die gefundenen Werte mit den Zahlen dieses Versuches zusammengestellt.

Die Ausgangslösung enthielt pro 1000 ccm:

Nr.	NH_3		NaCl		$\text{NH}_3 : \text{NaCl}$
	g	Mol	g	Mol	
10	74,71	4,3944	280,48	4,792	1 : 1,0905
12	74,36	4,3718	280,88	4,7990	1 : 1,0977

Die Mutterlaugen enthielten von den in der Ausgangslösung enthaltenen Mengen Cl , NH_3 und Na in Prozenten:

Nummer	Cl			NH_3			Na		
	Gesamt	als		Gesamt	als		Gesamt	als	
		NaCl	NH_4Cl		NH_4Cl	NH_4HCO_3		NaCl	NaHCO_3
10	86,78	26,64	60,14	84,93	65,59	19,34	26,64	26,64	—
12	87,58	31,33	56,25	86,28	61,75	24,51	31,33	31,33	—

Die Decklaugen enthielten:

Nummer	Decklauge 1				Decklauge 2				Decklauge 3			
	Cl		NH_3		Cl		NH_3		Cl		NH_3	
	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%
10	9,085	10,68	3,62	9,69	1,498	1,76	0,683	1,83	0,27	0,32	0,231	0,62
12	8,29	9,74	3,17	8,54	1,553	1,82	0,539	1,45	0,50	0,62	0,154	0,41

Daraus daß der Gehalt der Decklaugen an NH_3 und Cl fast übereinstimmt, geht hervor, daß die Mutterlaugen fast gleichstark vom Bodenkörper abgesaugt worden waren. Deshalb ist auch ein Vergleich derselben möglich. Man sieht, daß der Na -Gehalt, hier als NaCl berechnet, um 4,7% bei der Mutter-

lauge 12 größer ist als bei 10, also die Menge des ausgeschiedenen NaHCO_3 geringer sein muß.

Folgende Zusammenstellung der Analysenergebnisse der ausgedeckten Bodenkörper läßt dies noch besser erkennen. Es enthielt, berechnet auf 1000 ccm Ausgangslösung:

Nummer	NaHCO_3		NaCl		NH_4HCO_3		Ausbeute an NaHCO_3 in % bezogen auf die angewandten Mengen	
	g	Mol	g	%	g	%	NaCl	NH_3
10	271,16	3,2268	0,106	0,043	8,92	3,63	67,335	73,43
12	227,64	2,6090	0,070	0,006	4,14	3,508	56,75	59,68

Es ist demnach durch Erhöhung der Temperatur um 10° die Ausbeute an NaHCO_3 bedeutend geringer. 43,52 g NaHCO_3 pro 1000 ccm werden weniger gewonnen. Die Ausbeute aus NaCl ist um 10,885% und die aus NH_3 um 13,75% gefallen. Es muß deshalb in der Praxis genau darauf gesehen werden, daß beim Carbonisieren der Lauge die Temperatur nicht zu hoch steigt, da sonst starke Verluste eintreten.

Welchen Einfluß eine Temperaturerniedrigung hat, zeigt folgender Versuch. Zwar hat Fedotieff in der oben erwähnten Arbeit schon genau

die Löslichkeit von NaHCO_3 in NH_4Cl - und NH_4HCO_3 -Lösungen bei 0° und 15° festgestellt. Er schlug jedoch einen anderen Weg ein, indem er von den fertigen Salzen ausging, und dann arbeitete er nicht bei einem CO_2 -Überdruck von 1,8 Atm. Es konnten also seine Versuche nicht zum Vergleich herangezogen werden. Deshalb wurde ein Versuch bei Zimmertemperatur (22°) ausgeführt. Der hierbei gewonnene Bodenkörper war sehr fein krystallinisch ausgefallen und in der Flüssigkeit so fein verteilt, daß diese ein milchiges Aussehen hatte. Beim Absaugen war es nicht möglich, den Boden-

körper so trocken zu bekommen, wie es sonst der Fall war. Der fest ausgedrückte und abgesaugte Bodenkörper enthielt noch 42,77% H_2O , während in den früheren Produkten im Durchschnitt 26% H_2O waren. Es ist dies für die Praxis von sehr großem Nachteil, da das ganze Wasser beim Calcinieren verdampft werden muß, und dadurch große Unkosten für die Feuerung entstehen.

Die Untersuchung des Produktes ergab folgende Resultate, die mit denen von Versuch 5 in Vergleich gesetzt worden sind, weil in beiden Versuchen annähernd gleiche Mengen von NaCl und NH_3 angewendet wurden.

Die Ausgangslösungen enthielten pro 1000 ccm:

Nr.	NH_3		NaCl		$\text{NH}_3 : \text{NaCl}$
	g	Mol	g	Mol	
5	72,350	4,230	264,92	4,3262	1 : 1,065
13	75,644	4,4478	265,50	4,536	1 : 1,0199

Die Mutterlaugen enthielten von den in der Ausgangslösung enthaltenen Mengen Cl, NH_3 und Na in Prozenten:

Nummer	Cl			NH_3			Na		
	Gesamt	als		Gesamt	als		Gesamt	als	
		NaCl	NH_4Cl		NH_4Cl	NH_4HCO_3		NaCl	NaHCO_3
5	82,82	29,24	53,58	79,67	57,06	22,61	29,24	29,24	—
13	79,3	29,33	49,97	74,91	50,95	23,96	29,33	29,33	—

Man sieht, daß es möglich war, bei Versuch 5 viel mehr der den Bodenkörper verunreinigenden Mengen Cl und NH_3 abzusaugen, da der Boden-

körper von 5 nicht so schlammig ausgefallen war wie bei 13.

Die Decklaugen enthielten:

Nummer	Decklauge 1				Decklauge 2				Decklauge 3			
	Cl		NH_3		Cl		NH_3		Cl		NH_3	
	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%
3	11,555	14,38	4,944	13,69	1,691	2,10	0,805	2,23	0,252	0,31	0,245	0,68
15	12,315	15,37	6,516	17,23	3,032	3,77	1,759	4,65	0,344	0,43	0,206	0,54

Daß der Cl- und NH_3 -Gehalt der Decklaugen bei dem Versuch 13 größer war, als bei dem Versuch 5, zeigt wiederum, daß durch die schlammige Beschaffenheit des Bodenkörpers

die Mutterlauge nicht gut abgesaugt werden konnte.

Der Bodenkörper der beiden Produkte enthielt, berechnet auf 1000 ccm Ausgangslösung:

Nummer	NaHCO_3		NaCl		NH_4HCO_3		Ausbeute an NaHCO_3 in % bezogen auf die angewandten Mengen	
	g	Mol	g	%	g	%	NaCl	NH_3
5	258,02	3,0706	0,105	0,037	10,28	3,841	67,86	72,25
13	245,22	2,9208	1,978	0,77	9,734	3,02	64,545	65,67

Es ist demnach durch Verminderung der Temperatur die Ausbeute an NaHCO_3 um 12,8 g NaHCO_3 pro 1000 ccm Ausgangslösung geringer. Dadurch, daß das erhaltene Produkt nicht so gut abgesaugt werden kann, ist erstens der H_2O -Gehalt größer, und zweitens ist die erhaltene Soda bedeutend mehr durch Cl verunreinigt. Die Ausbeute an NaHCO_3 aus NaCl und NH_3 geht um mehrere Prozent zurück. Es hat sich also bei der tieferen Temperatur nicht soviel NaCl in NaHCO_3 umgesetzt. Beim Einhalten höherer Temperatur als 30° fällt die Ausbeute an NaHCO_3 wegen der größeren Löslichkeit desselben in der Mutterlauge, bei tieferen Temperaturen sinkt die Ausbeute sehr wenig, da sich nur ein etwas geringerer Teil des NaCl umsetzt, also ist es für die Praxis am vorteilhaftesten, bei 30° zu carbonisieren.

Löslichkeitsbestimmungen von NaCl in NH_3 -Lösungen bei 30°.

Im Jahre 1888 veröffentlichte Schreib⁶⁾ eine Tabelle der Löslichkeit von NaCl in NH_3 -Lösungen bei 15°. Er gibt an, daß er die Bestimmung der Löslichkeit nicht mit großer Genauigkeit durchgeführt hat. Da es nun für die Ammoniaksodafabrikation wichtig ist, genaue Daten darüber zu erfahren, so wurden im Anschluß an vorstehende Arbeit einige genaue Löslichkeitsbestimmungen von NaCl in NH_3 -Lösungen gemacht, und zwar wieder bei 30°. Diese Temperatur wurde gewählt, weil, wie schon weiter vorn gesagt, die Fabriken die NH_3 - und NaCl-haltigen Laugen bei 30° carbonisieren und deshalb die Temperatur der Laugen auf dieser Höhe halten müssen.

⁶⁾ Diese Z. 1, 284 (1888).

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in demselben Apparate ausgeführt, der zur Carbonisation der Lauge diente. Es wurde nur das nach außen führende Ventil fest geschlossen, um ein Entweichen von NH_3 zu verhindern. Nachdem die von Mg und Ca gereinigte NaCl-Sole, die noch festes NaCl als Bodenkörper enthielt, bis zu dem gewünschten Grade mit NH_3 gesättigt war, wurde der Apparat geschlossen und 10 Stunden bei 30° rotieren gelassen. Sodann wurde der NaCl- und NH_3 -Gehalt durch Titrieren auf die im Abschnitt C beschriebene Weise bestimmt. Um mit dem NaCl- und NH_3 -Gehalt auch das spezifische Gewicht der Lösung bestimmen zu können, wurde nebenstehender, von Meyerhoff empfohlener Apparat verwendet.

Es ist eine mit einem Glashahn verschließbare, nach beiden Seiten ausgezogene Pipette, deren Gewicht und Inhalt genau bestimmt ist. Am Ende der Pipette, durch das man die Flüssigkeit einsaugt, bringt man eine kleine nach unten offene Glaskugel mittels Gummischlauches an. Die Kugel ist mit Watte gefüllt. Da die an NaCl gesättigte Lösung NaCl als festen Körper suspendiert enthält, muß die Flüssigkeit erst filtriert werden, um das feste NaCl zu entfernen. Beim Filtrieren an der Luft würde die Lösung einen großen Teil seines NH_3 -Gehaltes verlieren. Deshalb geschieht dies hier gleich beim Einsaugen der Flüssigkeit, indem das feste NaCl in der Watte zurückbleibt. Dann wird die Flüssigkeit gut auf den Eichstrich eingestellt, und der Apparat gereinigt. Nach dem Abkühlen wird bei Zimmertemperatur gewogen.

Die zur NaCl- und NH_3 -Bestimmung verwendeten Mengen der Lösung wurden auf dieselbe Weise entnommen.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgende Resultate:

Es waren in 1000 ccm Lösung enthalten:

NaCl		NH_3		Spez. Gewicht
g	Mol	g	Mol	
293,38	5,4836	29,535	1,7374	1,1735
292,5	4,9972	40,655	2,3915	1,1656
289,7	4,950	47,26	2,780	1,160
286,5	4,895	60,78	3,575	1,1494
283,38	4,8426	72,07	4,239	1,1406
283,06	4,7942	72,715	4,2772	1,1395
277,49	4,7413	81,855	4,815	1,1301
270,57	4,6123	97,49	5,7348	1,1205

Da Lösungen mit mehr als 97,49 g NH_3 pro 1000 ccm keinen Wert für die Ammoniaksodafabrikation haben, wurden weiter keine Bestimmungen gemacht. [A. 200.]

Bericht über eine Echtheitsrundfrage.

Von Dr. P. KRAIS in Tübingen.

(Eingeg. 27.11. 1911.)

Gewissermaßen als ein Nebenprodukt der Zusammenkünfte der vom Verein deutscher Chemiker in seiner Textilfachgruppe ins Leben gerufenen „Echtheitskommission“ möchte ich eine von mir

angestellte Rundfrage besprechen. Die Anregung dazu verdanke ich Herrn Prof. Dr. Schwalbe, Darmstadt. Den Anlaß gab ein Gespräch unter Kollegen, bei dem ich die Frage aufgeworfen hatte, ob es denn berechtigt sei, daß manche immer noch auf dem Standpunkte stehen, daß die neuerlich stärker gewordene Betonung der Echtheitsfragen künstlich und übertrieben sei und viel weiter gehe, als die wirklichen Wünsche des Publikums. Man hat ja in der Fachpresse sogar schon von einem „Echtheitsrummel“ gesprochen. Prof. Schwalbe sagte, diese Frage lasse sich am besten durch eine Rundfrage beantworten.

Das Weitere geht aus nachfolgendem Rundbrief und Fragebogen hervor, die ich am 25./10. 1911 mit eingelegtem Frankokувert an 58 Damen, die ich persönlich kenne, verschickt habe. Die Adressatinnen sind in ganz Deutschland zerstreut, Tübingen habe ich ausgelassen. Sie gehören durchweg Kreisen an, bei denen ich Verständnis für die vorgelegten Fragen voraussetzen durfte, und sind in Lebenslagen, die zum mindesten den Zwang, Schund zu kaufen, ausschließen.

Ich gebe Brief und Fragebogen wörtlich wieder, damit der Leser nicht etwa denkt, ich habe einen hetzerischen Ton angeschlagen.

P. P.

„Um in den Fragen der Echtheit der Farben, sowohl auf dem Gebiete der Textilien als der Tapeten eine gewisse Unsicherheit bekämpfen zu können, die bei manchen Produzenten noch vorherrscht, gestatte ich mir, Ihnen den beifolgenden Fragebogen mit der ergebensten Bitte um baldige Beantwortung und Rücksendung an mich vorzulegen.

Die erwähnte Unsicherheit besteht darin, daß viele Produzenten (Farbenfabrikanten, Färber, Tapetenfabrikanten) und auch Händler gar nicht glauben wollen, daß es noch viele Leute gibt, die über Unechtheit von Färbungen zu klagen haben. Es wurde mir gesagt, ich werde auf 100 Anfragen noch keine 10 Beschwerden erhalten. — Der Hintergrund für diese Behauptung ist wohl in der Ansicht zu suchen, daß die jetzt gegen früher viel mehr betonte Forderung der Echtheit vielfach übertrieben werde.

Ich stehe nicht auf diesem Standpunkte, sondern glaube, daß auch heute noch sehr viel unechte Ware in den Handel kommt, ohne Rücksicht auf den Preis, den man dafür bezahlt, so daß z. B. eine Tapete, die 3 M die Rolle kostet, ebensogut unecht sein kann, wie eine zu 1,50 M.

Da ich aber dies ohne weiteres nur behaupten, nicht aber beweisen kann, muß ich bedacht sein, mir Tatsachenmaterial aus den Kreisen des kaufenden Publikums zu verschaffen, und deshalb bitte ich Sie, die Ihnen vorgelegten Beispiele prüfen zu wollen und mir bestimmte Fälle zu nennen, in denen Sie mit der Echtheit von Färbungen nicht zufrieden waren oder sind.

Es handelt sich in erster Linie um Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibechtheit (Abschmutzen der Farbe). Die Namen der Geschäfte, in denen Sie die betreffenden Waren gekauft haben, interessieren mich nicht, sollten Sie aber in der Lage sein, den Beispielen, die Sie mir nennen, kleine Musterchen beizugeben (wenn es auch nur ein paar