

standenen Sole aber teils unter Einfluß reich vorhandener Elektrolyte, teils unter Einfluß sommerlicher Verdunstung schnell aus, eine Wanderung tritt nicht ein. Dadurch nehmen derartige Landschaften eine Sonderstellung ein, Si, Al, Fe unterliegen weder einer Zufuhr noch einer Abfuhr.

In stark ariden Gebieten scheint die Verwitterung zunächst ähnlich wie in den benachbarten Savannen zu verlaufen. Es findet sich hauptsächlich Siallit neben geringer Menge freier Tonerde. Infolge der hohen Verdunstung und der hohen Elektrolytkonzentration der Bodenwässer fällt die löslich gewordene Kieselsäure aber bald aus. Verkiehlungen, besonders von Carbonatgesteinen, sind regional verbreitet. Oft finden sich gemengte  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ -Gele.

In schwach ariden Landschaften tritt in der humusreichen Schwarzerde keine Wanderung von Si, Al, Fe ein.

### C. Si, Al, Fe im kinetischen Bereich geringer Erdtiefe.

Abschließend seien noch Tonerdegesteine betrachtet, die mit dem Laterit früher vereinigt worden sind, indem man den nur für sie geltenden Namen Bauxit verallgemeinernd gebrauchte. Die Technik bezeichnet heute noch alle vorherrschend aus Tonerde bestehenden Gesteine als Bauxit. Die fraglichen Gesteine kommen nur auf Kalk und Dolomit (z. B. in Frankreich, Istrien, Dalmatien, Ungarn) vor und sind Monohydrallite. Sie bestehen nur zu einem geringen Teil aus dem Trihydrat Hydrogillit, hauptsächlich aber aus einem Monohydratgel, Sporogelit (nicht etwa Bauxit) und auch aus dem kristallinen Diaspor. Das Bezeichnende des Vorkommens ist nun, daß dieser Monohydrallit in der Gegenwart aus Carbonatgesteinen durch Verwitterung nicht entsteht. Er hat höchstens tertiäres Alter und kommt nur in Gebirgen vor, die einseitigem Druck unterlegen waren. Er ist unter kinetischen Bedingungen entstanden, nicht, wie der Trihydrallit, unter statischen. — Man kann geologisch leicht zeigen, daß das Ausgangsprodukt siallitische Lehme waren, die unter Druck bei alkalischer Reaktion entkieselt wurden. (Auch

an anderen Gesteinen kann man sehen, daß unter Druck  $\text{SiO}_2$  frei wird und abwandert.) Die Sesquioxide bleiben aber erhalten, daher hat der praktisch so stark ausgenützte Monohydrallit einen höheren Gehalt an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  als der Trihydrallit. An der verschiedenen Zusammensetzung wird klar, daß die beiden Allitarten auch unter verschiedenen physikalisch-chemischen Bedingungen entstanden sind.

### Zusammenfassung.

#### Si, Al, Fe im Bereich der Verwitterung.

##### I. Im Feuchtklima

- |                          |                                       |                        |
|--------------------------|---------------------------------------|------------------------|
| a) Mit Humuseinwirkung   | dauernd feucht                        |                        |
| Wald mit Rohhumus        | Si angereichert                       |                        |
| Stark sauer              |                                       | Sand                   |
| b) Ohne Humuseinwirkung  |                                       |                        |
| 1. Wald mit mildem Humus | dauernd feucht                        |                        |
| Sauer alkalisch          | Al-Fe mäßig angereichert              |                        |
|                          | Bildung gemengter Gele von Si, Al, Fe | Lehm                   |
| 2. Humusarme Savanne     | feucht-trocken wechselnd              |                        |
|                          | Al-Fe stark angereichert              |                        |
|                          | Neben Gelen schon kristalline Phasen  |                        |
| Zunächst alkalisch       | Siallit-Allit-allit. Rotlehm          |                        |
| Später sauer             | Al-Fe zur Oberfläche                  |                        |
|                          | Allit-Eisenstein                      | Laterit (Trihydrallit) |

##### II. Im Trockenklima

- |                 |  |             |
|-----------------|--|-------------|
| a) Humusfrei    | trocken  |             |
| Wüste           | Si und auch Fe durch                             |             |
| Stark alkalisch | Nahfällung angereichert (Siallit-allit. Siallit) | Verkiehlung |
| b) Humusreich   |  |             |
| Steppe          | trocken-feucht wechselnd                         |             |
| Alkalisch       | Si, Al, Fe nicht wandernd                        |             |
|                 | Gele von Si, Al, Fe                              | Schwarzerde |

#### Si, Al, Fe im kinetischen Bereich geringer Erdtiefe.

- |           |                                       |                        |
|-----------|---------------------------------------|------------------------|
| Alkalisch | Si stark abgeführt                    |                        |
|           | Gele u. kristalline Phasen von Al, Fe |                        |
|           |                                       | Bauxit (Monohydrallit) |
|           |                                       | [A. 182.]              |

## Die Bindung des Ammoniaks mit Hilfe eines vereinfachten Sodaverfahrens.

Von Prof. Dr. W. GLUD und Dr. B. LÖPMANN,

Laboratorium der Gesellschaft für Kohlentechnik m. b. H., Dortmund-Eving.

(Eingeg. 7. Januar 1930.)

Man hat sich schon mehrfach bemüht, den beim Ammoniak-Soda-Prozeß nebenher entstehenden Salmiak nutzbar zu machen und dafür verschiedene Verfahren ausgearbeitet. So hat man z. B. daran gedacht, die Sodaendlaugen einzudampfen und auf diese Weise Salmiak durch Kristallisation zu gewinnen, ein Verfahren, welches umständlich und durch den hohen Wärmeverbrauch kostspielig ist und außerdem vielfach wegen der korrodierenden Wirkung der heißen Salmiaklösungen Schwierigkeiten macht<sup>1)</sup>, die aber neuerdings überwunden zu sein scheinen<sup>2)</sup>.

Ein anderer Weg, der auch in die Praxis Eingang gefunden hat, kommt darauf hinaus, durch Tiefkühlung

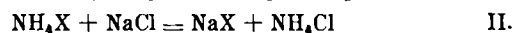
der Soda-Endlaugen den Salmiak abzuscheiden und die hinterbleibenden, kochsalzhaltigen Mutterlaugen wieder als Ausgangsmaterial für einen neuen Umsatz zu benutzen<sup>3)</sup>. Bei beiden Verfahren bleibt also der Ammoniak-Soda-Prozeß in der althergebrachten Form unverändert, und nur die Soda-Endlauge wird verarbeitet. Im Gegensatz dazu wird hier ein Verfahren beschrieben, welches an dem bekannten Solvayprozeß selber einschneidende Änderungen vornimmt und dadurch die freiwillige Ausscheidung des Salmiaks erreicht. Während der ursprüngliche Solvayprozeß von einer salmiakfreien oder salmiakarmen Lösung ausgeht und mit einer salmiakangereicherten Lösung sein Ende erreicht, geht der neue Prozeß von vornherein bewußt von einer bei gewöhn-

<sup>1)</sup> Ber. Ges. Kohlentechn. [Dortmund-Eving] 1, 9 u. 16; D. R. P.: 310 112 u. 406 201 der I. G. Farbenindustrie; 384 644, 399 731 u. 402 097 v. Henkel & Co.

<sup>2)</sup> D. R. P. 431 508 der I. G. Farbenindustrie.

<sup>3)</sup> D. R. P. 36 093 v. Schreib; 335 532 der Deutschen Solvay-Werke; 376 793, 377 586 u. 387 942 der Rhenania; 392 036 u. 440 918 der I. G. Farbenindustrie.

licher Temperatur an Salmiak gesättigten Lösung aus<sup>4)</sup>. Da der gewöhnliche Sodaprozeß bei einem bestimmten Salmiakgehalt nicht mehr durchführbar ist, sondern bei seiner Erreichung sogar umgekehrt, muß der Prozeß so geleitet werden, daß möglichst kein neuer Salmiak in der Lösung entstehen kann. Man erreicht dies in der Weise, daß man in der von vornherein an Kochsalz und Salmiak gesättigten Lösung noch ein Zwischensalz, wie z. B. Natrium- oder Ammoniumsulfat od. dgl. unterbringt. Dieses Zwischensalz ist — einerlei ob es als Natrium- oder Ammoniumsalz zugefügt wird — in der salmiak- und kochsalzgesättigten Lösung teils als Ammon- teils als Natriumsalz vorhanden und wirkt auf die Löslichkeit der Chloride zurückdrängend. Abgesehen davon, beteiligt es sich am Umsatz mit  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , gibt aber, soweit es dabei mitwirkt, nicht zur Bildung von Salmiak Veranlassung. Bei dieser Art der Durchführung nimmt der alte Solvayprozeß veränderte Gestalt an und wird in seiner Form verallgemeinert. Während früher der Prozeß ganz einseitig nur mit den Chloriden durchgeführt wurde, fügt sich dieser Umsetzung durch die Hinzugabe eines Zwischensalzes noch ein zweiter Prozeß bei, der selber in zwei Stufen zerlegt wird, nämlich:



Man erkennt, daß dieser Umsatz auch in einer anfangs salmiakgesättigten Lösung weitgehend möglich sein muß, da nur der zweite Vorgang zur Entstehung von Salmiak Veranlassung gibt. Setzt man in beiden Gleichungen das Anion  $\text{X} = \text{Cl}$ , so wird in diesem einen Fall der neue Prozeß zum gewöhnlichen bekannten Solvayprozeß. Der letztere ist also nur ein Spezialfall der obigen allgemeineren Form<sup>5)</sup>.

Die Gleichung II läßt die Abscheidung des Salmiaks als zwangsläufige Begleiterscheinung erkennen. Es wird also bei Zusatz von Kochsalz von Anfangszustand, wie er vor Beginn des Prozesses nach Gleichung I vorhanden war, d. h. also die kochsalz-salmiakgesättigte und  $\text{NaX}$ -haltige Lösung in der ursprünglichen Zusammensetzung wiederhergestellt. Sämtlicher Salmiak, der etwa durch Umsatz des Kochsalzgehaltes der Lösung während des Prozesses I entstanden ist, und auch derjenige, der noch durch Umsatz nach Gleichung II entsteht, ist also über das Lösungsvermögen hinaus vorhanden und muß deshalb sofort fest ausgeschieden werden.

Die Durcharbeitung des Verfahrens im Laboratorium erfolgte in der Weise, daß zunächst der Umsatz des  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  in einer an  $\text{NaCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gesättigten Lösung mit demjenigen verglichen wurde, welchen man erhält, wenn diese Lösung 20%  $\text{NaNO}_3$  enthält, wobei

<sup>4)</sup> Eine durch Tiefkühlung von einem großen Teil des gelösten Salmiaks befreite Lösung ist zwar auch an Salmiak bei dieser Temperatur gesättigt, nicht aber, wenn sie nachher wieder auf Zimmertemperatur gebracht wird, vielmehr vermag sie dann wieder beträchtlich Salmiak aufzunehmen.

<sup>5)</sup> Ein dem geschilderten Verfahren nahekommendes ist bereits vor einigen Jahren von der Badischen Anilin- und Soda-fabrik in dem D. R. P. 406 201 (ist bereits erloschen) beschrieben, wobei ein Zusatz von Natrium- oder Ammonnitrat zu der Lösung, in welcher sich der Sodaprozeß vollziehen soll, empfohlen wird. Das Wesentlichste des neuen Verfahrens, nämlich, daß ganz allgemein leicht lösliche Salze anwendbar sind und sein Charakteristikum, das Arbeiten in salmiakgesättigter Lösung, um sofort eine Salmiakabscheidung zu erreichen, ist aber im D. R. P. 406 201 nicht mitgeteilt worden, denn die Patentschrift schreibt zur Gewinnung des Salmiaks ausdrücklich das Eindampfen und Abkühlen der nitrathaltigen Endlaugen vor.

eine ganz erhebliche Steigerung der Ausbeute an  $\text{NaHCO}_3$  und Salmiak und außerdem sehr viel reinere Produkte erhalten wurden.

Ein Laboratoriumsversuch, bei welchem reines  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  zur Anwendung kam, ist nachstehend beschrieben und zeigt, daß pro Liter angewandter Lösung 100 g  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  mit gutem Erfolg umgesetzt werden können.

In 3 l  $\text{H}_2\text{O}$  werden 1,8 kg  $\text{NaNO}_3$  gelöst, wodurch das Volumen der Lösung auf 3640  $\text{cm}^3$  steigt. Diese Lösung wird dann etwa 1 bis 2 h bei 15° mit 1,5 kg  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gerührt, und der aus ungelöstem Salmiak und ausgefälltem  $\text{NaCl}$  bestehende Rückstand (378 g) abfiltriert. Das Volumen der klaren Lauge beträgt jetzt etwa 4500  $\text{cm}^3$ .

Hierzu werden im Laufe einer Stunde in Portionen von 20 bis 25 g unter ständigem Rühren insgesamt 220 g  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ <sup>6)</sup> gegeben, und dann wird noch eine Stunde weitergerührt. Die Zugabe des Bicarbonats erfolgt in kleinen Portionen, weil dadurch ein besser kristallisiertes Natriumbicarbonat erhalten wird. Die Temperatur wird dauernd auf 16 bis 17° gehalten. Das Bicarbonat wird nach Abpressen auf der Nutsche dreimal mit je 100  $\text{cm}^3$  Wasser gewaschen und das zuerst benutzte Washwasser der Stammlösung wieder zugesetzt. Das zweite Washwasser wird bei der nächsten Umsetzung als erstes wieder benutzt und geht dann als angereichertes Washwasser zur Stammlösung. So gelingt es, deren Volumen dauernd konstant zu halten.

Das Filtrat vom  $\text{NaHCO}_3$  wird dann mit 163 g feingepulvertem Kochsalz etwa 1 h gerührt. Gleich nach der Zugabe des Chlornatriums erwärmt sich die Lösung etwas. Sie wird vor der Filtration vom Salmiak auf etwa 14° abgekühlt, so daß sie bei der nächsten Bicarbonatabscheidung, die bei 16 bis 17° erfolgt, an Salmiak etwas ärmer ist, als der Fällungstemperatur entspricht, wodurch eine Nachfällung von Salmiak vermieden wird. In dieser Weise wurden die in der nachfolgenden Tabelle 1 verzeichneten Umsetzungen mit ein und derselben Lösung ausgeführt, nur wurde von Versuch 24 ab die umsetzbare Menge auf 400 g etwa 99- bis 100%iges  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  und die entsprechende Menge Chlornatrium vergrößert.

Tabelle 1.

Nr.	Ausbeute an reinem $\text{NaHCO}_3$		Das Produkt enthält % $\text{NaCl}$	Ausbeute an reinem $\text{NH}_4\text{Cl}$		Der Salmiak enthält % $\text{NaCl}$
	in g	in % d. Th.		in g	in % d. Th.	
1	123,0	54,3	1,52	130,0	90,0	3,6
2	197,0	87,0	0,10	129,0	89,2	4,5
3	194,0	86,0	0,12	105,8	73,2	6,9
4	202,0	89,0	0,58	124,0	85,8	9,7
5	224,0	98,7	1,43	128,2	88,7	3,54
6	206,0	90,7	1,62	119,5	82,7	4,45
7	221,0	97,2	1,65	115,8	80,2	4,6
8	194,0	85,5	3,13	114,2	79,1	7,5
9	204,0	89,8	2,39	117,8	81,5	4,3
10	204,0	89,8	1,04	101,8	70,5	3,2
11	193,0	84,4	0,91	104,1	72,1	3,8
12	202,0	89,0	3,28	112,0	77,6	2,51
13	202,5	89,2	3,0	111,5	77,2	2,84
14	202,0	89,0	3,67	113,8	78,7	4,9
15	202,7	89,5	4,04	109,8	76,0	—
16	202,0	89,0	0,71	125,0	85,5	4,5
17	201,7	88,5	1,87	125,2	86,8	3,0
18	206,0	90,5	0,29	129,2	89,5	4,3
19	200,0	88,2	0,64	131,8	91,2	4,2
20	205,0	90,3	0,21	135,0	93,5	4,37
21	204,0	89,8	0,23	138,5	95,9	5,15
22	205,1	90,4	0,11	128,5	89,0	2,26
23	214,5	94,5	0,22	120,2	83,2	5,56
24	391,0	92,5	0,107	224,1	84,0	5,67
25	402,0	95,2	1,5	229,0	85,7	2,83
26	406,0	96,1	0,75	225,5	84,4	3,54
27	408,0	96,6	0,42	229,5	86,0	3,15
28	388,0	91,8	0,78	235,0	88,0	3,2
29	387,0	91,5	0,96	249,0	93,2	4,5

<sup>6)</sup> 97- bis 98%iges Salz.

Im Anschluß an die Laboratoriumsversuche wurde dann in etwas vergrößertem Maßstabe gearbeitet, um zu sehen, ob sich hierbei Schwierigkeiten zeigten, die im Kleinversuch nicht beobachtet wurden. Zur Verwendung kamen 200 l Lauge, in welchen  $\text{NaNO}_3$  als Zwischensalz gelöst war.

Zur Umsetzung gelangten auf 200 l Lauge 20 kg  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  bzw. nach der Abscheidung des  $\text{NaHCO}_3$  die äquimolare Menge  $\text{NaCl}$  zur Gewinnung des  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Sowohl Bicarbonat als auch Salmiak wurden auf der Nutsche abfiltriert. In etwa 20 hiermit durchgeführten Versuchen wurde das Ergebnis der Laboratoriumsversuche bestätigt. Gelegentlich dieser Versuche wurde auch festgestellt, daß der bisher angewandte hohe Gehalt von 30% und mehr an Zwischensalz ( $\text{NaNO}_3$  bzw.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) durchaus nicht erforderlich ist, sondern daß mit einem Gehalt von 10% ebenso gute Wirkungen erzielt werden können, so daß bei weiteren Versuchen nur mit diesem Zusatz gearbeitet wurde. Auch ließ sich die pro Liter umsetzbare Menge noch weiter von 100 auf 120 g  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  steigern. Die Verluste an Zwischensalz ergaben sich zu etwa 1% des Gewichts des erhaltenen Salmiaks für jede einzelne Umsetzung, fallen also, da es sich bei der Wahl der Zwischensalze um billige Produkte der chemischen Großindustrie handelt, nicht ins Gewicht.

Bei Verwendung anderer Zwischensalze als Natrium- bzw. Ammoniumnitrat, wie z. B. Ammonium-

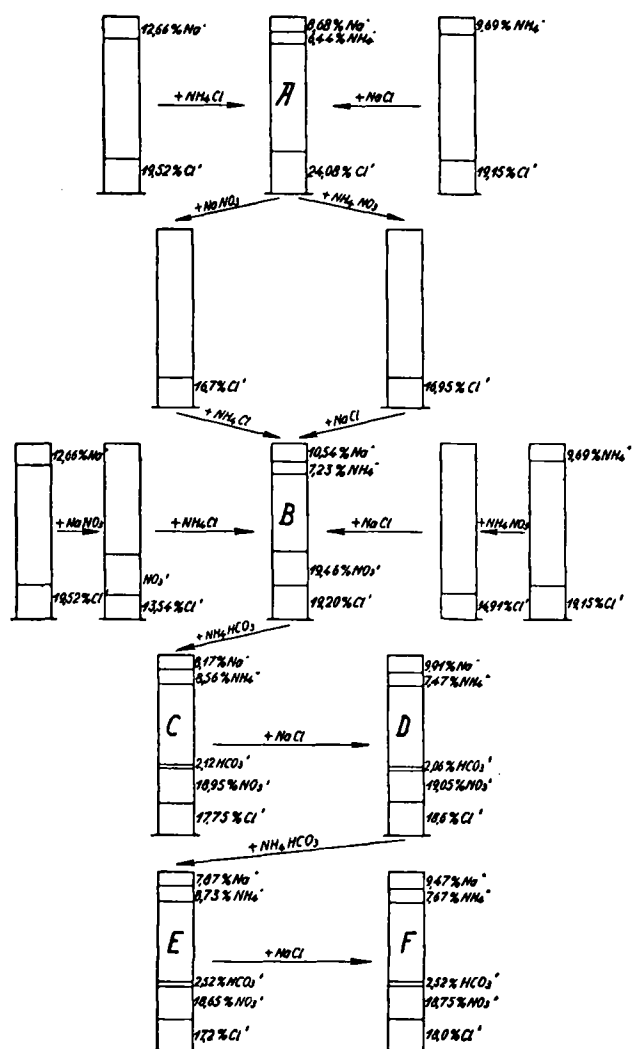


Abb. 1. Schematische Darstellung der Herstellung einer Reaktionslösung mit  $\text{NaNO}_3$  bzw.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  als Zwischensalz.

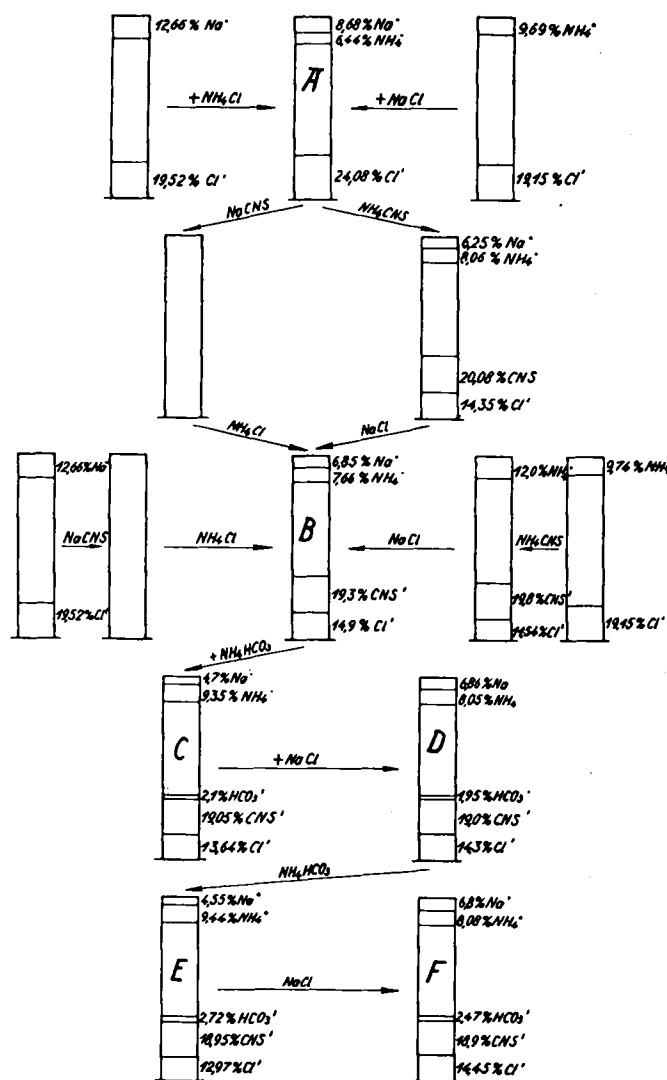


Abb. 2. Schematische Darstellung der Herstellung einer Reaktionslösung mit  $\text{NaCNS}$  bzw.  $\text{NH}_4\text{CNS}$  als Zwischensalz.

rhodanid und Natrium- bzw. Ammoniumsulfat, zeigte sich, daß beide Salze in gleicher Weise, ja in mancher Hinsicht noch besser für die Durchführung des Prozesses brauchbar sind als die Nitrate<sup>7)</sup>.

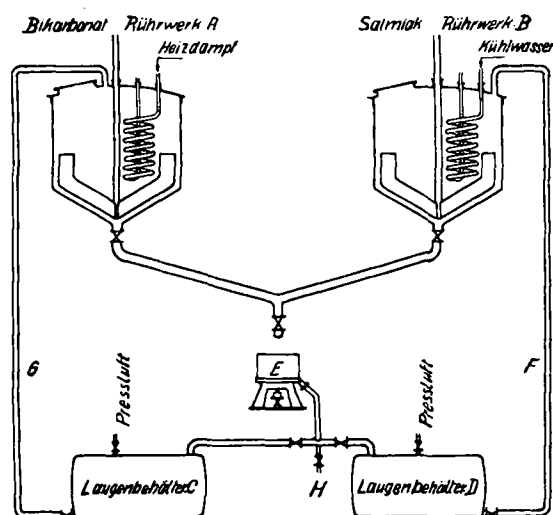
Ein besonderes Studium ist dann noch auf den Verlauf der Zusammensetzung der Lösung verwandt worden und insbesondere untersucht, wie sich dieselbe allmählich im Laufe der verschiedenen Umsetzungen vom Beginn ab auf konstante Zusammensetzung einspielt. Die Ergebnisse sind für eine nitrat- und rhodanidhaltige Lösung in den schematischen Darstellungen (Abb. 1 u. 2) wiedergegeben. Darin bedeutet jedes der hohen Rechtecke das Lösungsvolumen, und die darin gezeichneten Felder entsprechen den darin gelösten Mengen Ionen der verschiedenen Salze. Die Rechtecke der oberen Reihe links und rechts entsprechen also einer bei 18° gesättigten Kochsalz- bzw. Salmiaklösung, die durch Zusatz von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bzw.  $\text{NaCl}$  in die kochsalz-salmiakgesättigte Lösung A übergeht.

Man sieht aus dem Schema zunächst, daß man auf verschiedenen Wegen zur gleichen Ausgangslösung A kommt, die neben 24%  $\text{Cl}^-$  rund 8,7%  $\text{Na}^+$  und 6,4%  $\text{NH}_4^+$  enthält. Nach Zugabe der entsprechenden Menge Ammonium- oder Natriumnitrat oder -rhodanid und nachheriger Aufsättigung mit Kochsalz oder Salmiak, je nach-

<sup>7)</sup> Es ist bemerkenswert, daß sich Nitrate aus dem Natriumbicarbonat nur sehr schwer vollständig auswaschen lassen.

dem, ob Natrium- oder Ammonnitrat oder -rhodanid genommen wurde, erhält man die eigentliche Ausgangslösung B, die im Falle der Abb. 2 neben 19,3% CNS' und 14,9% Cl' 6,85% Na' und 7,66% NH<sub>4</sub>' enthält.

Man kann zur gleichen Lösung B gelangen, wenn man von einer Natrium- oder Ammonchloridlösung ausgeht und diese zuerst mit Natrium- bzw. Ammonnitrat oder -rhodanid versetzt, und dann hinterher mit Natrium- oder Ammonchlorid nachsättigt. In diesem Falle spart



Schema der Soda-Anlage auf Zeche Halland.

Abb. 3.

man eine Behandlung mit Natrium- bzw. Ammonchlorid. Diese Lösung B wird dann mit Ammonbicarbonat versetzt und liefert die Lösung C, die sich von der Ausgangslösung besonders dadurch unterscheidet, daß sie Kohlensäure aufgenommen hat, und daß ihr NH<sub>4</sub>-Gehalt in dem Maße gestiegen ist, wie ihr Na'-Gehalt zurückgegangen ist.

Durch die Ausfällung von Natriumbicarbonat ist die Lösung an Natrium verarmt, während ihr Ammoniumgehalt durch die gleichzeitig entstandenen und gelöst gebliebenen Ammonsalze gestiegen ist. Die Lösung C ergibt durch Behandlung mit Kochsalz die Lösung D, die ungefähr die Konzentration der Ausgangslösung B hat, wenigstens was den Natrium- und Ammoniumgehalt anbetrifft. Das bedeutet also, daß das in Lösung C durch Umsetzung mit NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> aufgenommene NH<sub>4</sub> durch das Na' des NaCl verdrängt worden ist. In gleicher Weise gibt die Lösung D durch erneute Umsetzung mit NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> die Lösung E und diese wiederum mit Kochsalz die Lösung F. Man sieht hieraus, daß die Konzentrationen der übereinander dargestellten Lösungen, die sich im gleichen Umsetzungsstadium befinden, in ihrem Natrium- und Ammoniumgehalt übereinstimmen (C stimmt mit E und D mit F überein).

Die im Schema angegebenen Konzentrationen sind noch nicht als endgültige Werte anzusehen, sondern es treten im Verlauf von weiteren 5 bis 10 Umsetzungen noch Konzentrationsverschiebungen ein, indem der NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>-Gehalt bzw. NaHCO<sub>3</sub>-Gehalt noch weiter steigt, und sich infolge der Hydrolyse von NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> etwa 1- bis 1½% freies NH<sub>3</sub> in der Lösung ansammelt. Um das freie Ammoniak in der Lösung entstehen lassen zu können, muß CO<sub>2</sub> entweichen, was auch besonders beim erstmaligen Zugeben von NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> und in schwächerem Maße bei den nächsten Bicarbonatgaben zu beobachten ist.

Durchführung im technischen Maßstab.

Nach Abschluß der Laboratoriumsarbeiten wurde durch das Entgegenkommen der Leitung der Zeche Holland in Wattenscheid die Ausübung des Verfahrens in größerem Maßstabe möglich. Abb. 3 gibt ein Schema der Anlage.

Sie bestand aus den beiden Rührwerken A und B von je etwa 4–5 m<sup>3</sup> Inhalt mit je einer Bleischlange für Dampf bzw. Kühlwasser, den beiden Ableitungen zur Schleuder E, den Laugenvorratsbehältern D und C und den Rohrleitungen F und G zum Rücktransport der Lauge aus den Vorratsbehältern D und C in die entsprechenden Rührwerke. Später kam noch eine Nutsche bzw. ein Drehfilter für das Natriumbicarbonat nebst Vakuumpumpe dazu. Außerdem war eine Kugelmühle

Tabelle 2.  
Sodaversuche mit Rhodanammon als  
Zwischensalz.

Nr.	Ausbeute an reinem Natriumbicarbonat		Das Natriumbicarbonat enthält % NaCl	Ausbeute an reinem Salmiak		Der Salmiak enthält %	
	kg	% d. Th.		kg	% d. Th.	NaCl	NaHCO <sub>3</sub>
1	212	88,8	0,18	139,5	92,0	2,4	2,6
2	211	88,5	0,24	128,5	85,4	2,5	1,26
3	218	91,5	0,25	132,1	87,5	3,0	1,6
4	216,5	91,0	0,25	134,6	89,0	3,5	1,3
5	219	92,0	0,18	134,6	89,0	1,5	3,5
6	221	92,5	0,18	137,8	90,8	1,7	2,6
7	214	90,2	0,18	136,8	90,5	1,3	1,7
8	217	91,2	0,3	138,6	91,7	2,0	1,6
9	215	90,4	0,18	140,4	93,0	2,3	1,3
10	214	90,0	0,35	142,5	93,8	2,2	1,3
11	225	94,2	0,4	137,9	90,8	3,2	0,8
12	210	87,7	0,18	134	88,8	4,8	1,6
13	213,5	89,6	1,25	127,5	84,3	1,8	3,5
14	209	88,0	0,3	129,5	85,5	2,4	2,2
15	216	91,0	0,18	132,5	87,8	2,5	1,4
16	214	90,0	0,12	131,5	87,1	1,7	3,3
17	224	94,0	0,12	136,5	90,5	1,7	2,67
18	214	90,0	0,2	131,5	87,1	1,6	1,6
19	214	90,0	0,2	130,0	86,3	1,6	1,8
20	224	94,0	0,2	131,5	87,1	1,9	0,9
21	212	89,4	0,3	131,2	86,9	0,5	3,8
22	207,5	87,2	0,6	136,5	90,5	1,0	2,9
23	209	88,0	0,18	132,5	88,0	0,82	2,4
24	213	89,4	0,12	143,5	94,5	0,76	2,2
25	210	90,2	0,12	148,0	97,5	1,1	2,5
26	221,5	93,1	0,12	131,0	86,5	2,5	1,46
27	219	92,1	0,65	133,0	88,0	1,6	1,2
28	206	86,6	0,65	134,0	88,8	1,2	1,8
29	211	88,5	0,18	135,0	89,5	1,2	2,3
30	202	85,0	0,3	135,5	89,9	1,0	2,7
31	223	93,4	0,12	126,0	83,5	1,3	1,8
32	222	93,2	0,12	131,5	87,0	1,3	1,4
33	217	91,2	0,24	138,0	91,4	1,1	1,09

zum Mahlen des Kochsalzes vorhanden. Der Arbeitsgang ist folgender:

Die im Rührwerk A hergestellte Lauge gelangt bei etwa 30° zur Umsetzung mit NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, wobei das Bicarbonat wie beim Laboratoriumsversuch in etwa zehn Portionen im Verlauf von 1½ Stunden unter Rühren eingetragen und das Rühren noch etwa 1½ Stunden fortgesetzt wird, worauf der Inhalt des Rührwerks in die Schleuder E abgelassen wird. Die abfließende Lauge gelangt in die Vorlage D, wird von hier mittels Pressluft durch die Leitung F in das Salmiakrührwerk B gedrückt und das Bicarbonat auf der Schleuder E mit etwas Wasser nachgewaschen. Das Waschwasser wird bei H aufgefangen und evtl. nach mehrmaliger Benutzung wieder der Mutterlauge im Rührwerk B zugesetzt. Hat diese so ihr ursprüngliches Volumen wieder erreicht, so wird sie mit der dem angewandten NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> entsprechenden

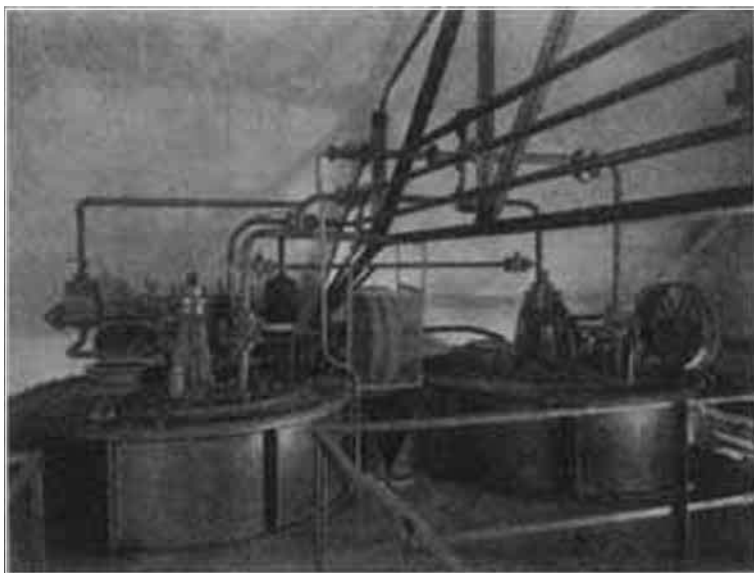


Abb. 4.

Menge feingemahlenem Kochsalz<sup>9)</sup> etwa 1–1½ Stunden unter ständigem Kühlen durchgerührt. Das Kühlwasser wird abgestellt, sobald die Temperatur der Lauge auf 20° angekommen ist. Auf der Schleuder E wird der Salmiak von der Lauge abgetrennt und diese in den Vorratsbehälter C zurückgedrückt, sie hat damit einen Arbeitsgang durchlaufen und kann von neuem zur Umsetzung mit  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  gelangen usw. Während der grobkristalline Salmiak sehr leicht durch Schleudern mit nur 5% Feuchtigkeit gewonnen wird, läßt sich das feiner kristallisierte Bicarbonat auf diese Weise nur auf etwa 30% Feuchtigkeit bringen. Auch das Auswaschen des Bicarbonates ließ sich auf der Schleuder nicht gleichmäßig durchführen. Bei späteren Versuchen wurde deshalb für die Abtrennung des Bicarbonats eine Nutsche von etwa 300 l Inhalt verwandt. Dabei wurde sowohl mit  $\text{NaNO}_3$ , als auch mit  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , später nur noch mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  als Zwischensalz gearbeitet. Das hierbei gewonnene  $\text{NaHCO}_3$  wurde in bekannter Weise mit Dampf calciniert und durch Umsetzung mit Kalk zu 30%iger Ätznatronlauge verarbeitet. Die bei der Calcination anfallende  $\text{CO}_2$  wird bei der  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ -Herstellung verwertet. Ebenso wird auch das dem  $\text{NaHCO}_3$  stets beigemischte  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  hierbei wiedergewonnen. Die Tabelle 2 zeigt mit  $\text{NH}_4\text{CNS}$  als Zwischensalz erhaltene Ausbeuten und den Reinheitsgrad der Produkte. Eine Ansicht der Sodaanlage zeigen Abb. 4 und 5.

Die Leistung der Anlage wurde dann später durch Anwendung eines Drehfilters (Bauart Polysius) von 2 m<sup>2</sup> Filterfläche für die Filtration des  $\text{NaHCO}_3$  erheblich verbessert, wobei ein Produkt mit 20% Feuchtigkeit erhalten wurde und die Zeit für die Filtration einer Charge (einschließlich Auswaschen, Trockensaugung und Auswerfen des Bicarbonats) sich auf 20 min reduzierte, so daß in einer Schicht von 9 h etwa 800 kg  $\text{NaHCO}_3$  und die entsprechende Menge Salmiak erzeugt werden konnten. Bei vollständiger Ausnutzung der oben beschriebenen kleinen Anlage im durchgehenden Betrieb ergibt sich damit eine Leistung von etwa 3,5–4 t Bicarbonat und der entsprechenden Menge

<sup>9)</sup> Bei der Siebanalyse des von uns verwendeten und als genügend fein befundenen Chlornatriums gehen etwa 40 bis 50% durch ein Sieb mit 1225 Maschen pro cm<sup>2</sup>. Der verbleibende Rest fiel durch ein Sieb mit 196 Maschen pro cm<sup>2</sup>.

Salmiak in 24 h, d. h., es werden bei 8 m<sup>3</sup> umlaufender Lösung pro m<sup>3</sup> 120 kg  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  und die entsprechende Menge  $\text{NaCl}$  in je 3 h umgesetzt.

Die Anlage ist in der vorbeschriebenen Weise mehrere Jahre in Betrieb gewesen und hat voll befriedigend gearbeitet. Als Ausgangsmaterial diente dabei ein auf der Kokerei aus Kokereiammoniak hergestelltes Ammoniumbicarbonat, das ohne vorherige Reinigung bei wechselndem Reinheitsgrad anstandslos verarbeitet werden konnte<sup>10)</sup>.

Die Eingliederung dieses Verfahrens in den Ammoniakbetrieb der Kokerei bietet gegenüber der üblichen Sulfaterzeugung nicht unwesentliche wirtschaftliche Vorteile, insbesondere wird der Bezug der Schwefelsäure gespart, an deren Stelle das billigere Kochsalz anzuschaffen ist, da die für die Bicarbonaterzeugung erforderliche Kohlensäure aus dem Kokereigas ohne Materialaufwand erhältlich ist<sup>11)</sup>.

Besonders günstig gliedert sich das Verfahren auch an die großtechnische, synthetische Ammoniakherzeugung an, speziell dort, wo Kohlensäure als Nebenprodukt von der Wasserstoffherstellung so gut wie kostenlos verfügbar ist. Die Arbeit vereinfacht sich in diesem Falle dadurch, daß man von vornherein mit ganz reinen Produkten zu tun hat und sind hier die wirtschaftlichen Bedingungen besonders günstig, aber nur unter genauer Kenntnis der jeweiligen lokalen Bedingungen zahlenmäßig genau zu erfassen, so daß hier auch von einer Überschlagsrechnung abgesehen werden muß.

Wie im vorstehenden geschildert, läßt sich das Verfahren<sup>11)</sup> auch im Unterschied zu der heutigen Sodaerzeugung in verhältnismäßig kleinen Einheiten, d. h. auch im Maßstabe der Ammoniakherzeugung einer Kokerei, mit gutem Erfolg durchführen, wobei man auch, wie oben nicht ausdrücklich erwähnt, noch eine Mischung des Salmiaks mit Kalk anschließen kann, um für den Salmiak in Form des sich jetzt gut einführenden Kalkammons D. A. V. V. auf dem Düngesalzmarkt bereiten Absatz zu finden. [A. 2.]

<sup>9)</sup> Die hauptsächlichsten Verunreinigungen waren neben Feuchtigkeit, Teerbestandteile, Schwefeleisen, Berlinerblau usw.

<sup>10)</sup> Vgl. Gluud, Chem.-Ztg. 1922, 693–97 u. 715–17.

<sup>11)</sup> Das Verfahren ist in allen Kulturstaaten patentrechtlich geschützt.

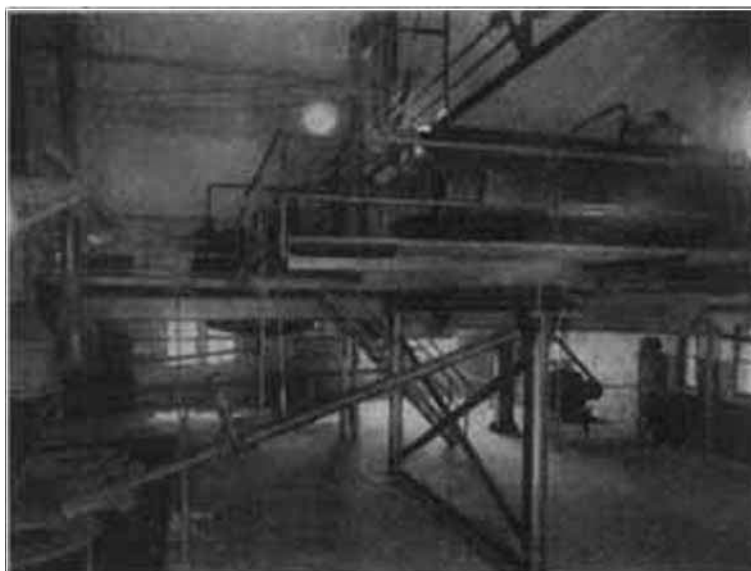


Abb. 5.