produkte sind das bei der Ammoniaksoda erwähnte Bikarbonat und das beim Sulfatprozeß auftretende Ätznatron.

Das Natriumbikarbonat enthält von allen zugänglichen Karbonaten am meisten Kohlensäure, nämlich 52,4 %. Die kalzinierte Soda enthält nur 41,5 %, die kristallisierte mit zehn Molekülen Wasser sogar nur 15 % Kohlensäure. Deshalb verwendet man Bikarbonat, wenn es auf Kohlensäure ankommt; dies findet namentlich bei Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln statt, z. B. bei Mineralwasser, bei Vichy-, Emser- und Sodapastillen, bei Backpulver usw.

Daraus folgt, daß entscheidender Wert auf die Reinheit zu legen ist, mithin Umkristallisieren und jede Art der Reinigung zur Anwendung kommt.

Wichtiger ist das andere Nebenprodukt:

Natriumhydroxyd, Ätznatron, kaustische Soda NaOH.

Eigenschaften. Zwei Moleküle Ätznatron verbinden sich mit sieben Molekülen Wasser zu einem kristallinischen Körper. Wasserfrei ist es eine spröde, weiße Masse von faserigem Gefüge, mit starker, kaustischer Wirkung. Es zieht Wasser an, und zwar unter Erwärmung, so daß z. B. Wasser von nahezu 100 ° in lebhaftes Sieden gerät, wenn man Ätznatron einträgt. Dies ist ein ungewöhnliches Verhalten. Meistens tritt beim Lösen fester Substanz in Wasser Temperaturerniedrigung ein, oft sogar eine auffallende. Außerdem wird auch Kohlensäure angezogen. Ätznatron kann also nicht wohl natürlich vorkommen.

Die Darstellung erfolgt nach mehreren Verfahren.

Zunächst ist anzuknüpfen an die beim Aussoggen der Soda verbleibende Mutterlauge, deren Gehalt an Natriumhydroxyd aus dem Verlaufe des Leblanc-Prozesses abgeleitet wurde. Die Beschaffenheit und die Art der Reinigung einer solchen stark kaustischen und stark verunreinigten Lauge sind Dinge von allgemeiner Bedeutung.

Vor allem wird darauf gehalten, daß die Lauge stark genug ist, um die Verarbeitung zu lohnen. Man nimmt deshalb bei dem Sodaprozeß darauf Rücksicht durch zwei Maßnahmen.

Die Menge des Ätznatrons wird vergrößert, wenn man den Prozentsatz der Kohle in dem Gemenge mit Sulfat erhöht und die Rohsoda mit Wasser von 50 ° auslaugt. Nachdem durch Eindampfen — häufig in Vakuumapparaten — bis zum spezifischen Gewicht 1,5 Natriumkarbonat mit Chlornatrium usw. ausgeschieden ist, behält man Ätznatron als „Rotlauge“, unreine Lauge, deren ziegelrote Farbe von

einer Verbindung von Schwefeleisen mit Schwefelnatrium herrührt, also Schwefel verrät.

Sie enthält noch andere Verunreinigungen; darunter insbesondere Cyanverbindungen, welche durch Mitwirkung des Stickstoffs der Luft bei dem Prozesse der Kohlenoxydbildung in der Sodaschmelze entstanden sind und entfernt werden müssen.

Beide, sowohl wie Schwefel- als die Cyanverbindungen, werden durch Oxydation bei hoher Temperatur in starker Lauge so verändert, daß das kaustische Natron nur Beimengungen behält, die seine Verwendung nicht stören.

Mit dem Schwefelnatrium gehen zwei Prozesse vor sich, bei denen zugleich das Schwefeleisen oxydiert und unlösliches Eisenoxyd, das durch Absitzen entfernt werden kann, entsteht. Die Oxydation geht erst bis zu Thiosulfat oder zu Sulfit, dann aber bis zu Sulfat bei Anwendung von Salpeter, so daß man kurz zusammenfassen kann:

$$\underset{\text{Schwefelnatrium}}{5\,Na_2S} + \underset{\text{Natronsalpeter}}{8\,NaNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} =$$
$$\underset{\text{Natriumsulfat}}{5\,Na_2SO_4} + \underset{\text{Ätznatron}}{8\,NaOH} + \underset{\text{Stickstoff.}}{4N_2}$$

Die Wirkung des Salpeters wird unterstützt durch Luft, und für die Cyanverbindungen genügt Luft unter Druck bei höherer Temperatur. Man hat:

$$\underset{\text{Cyannatrium}}{NaCN} + \underset{\text{Ätznatron}}{NaOH} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Natriumkarbonat}}{CO_3Na_2} + \underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3}$$

Dementsprechend werden auch etwa vorhandene Sulfocyanverbindungen zersetzt. Das Hauptmittel ist also Durchpressen von Luft, nachdem in der starken Lauge 150° erzielt sind, und zwar während einer Zeit von 6—8 Stunden. Außerdem kommt Salpeter, auch wohl andere Oxydationsmittel zur Anwendung.

Die Arbeit findet in starken, eisernen Kesseln statt, die ziemlich tief sind und bis zu 20 Tonnen kaustische Soda enthalten. In diese wird die Luft unten eingeleitet, so daß sie aus feinen Öffnungen unter Druck in die heiße Lauge eintritt.

Dabei wird der Zusatz von Salpeter meistens in zwei Abschnitten, in die dünnere und in die mehr konzentrierte Lauge bewirkt, so daß die Oxydation der Schwefelverbindungen endlich bis zum Sulfat geht. Dieses sowohl wie etwas Karbonat schaden dem Produkt bei den meisten Verwendungen nicht.

Es entweichen Stickstoff sowie Ammoniak, und es scheidet sich ein Teil des Kohlenstoffs aus den Cyanverbindungen ab. Dieser nimmt

die Form des Graphits an — ein Beweis für die Heftigkeit des Vorganges und die Höhe der Temperatur. Nachdem man den Graphit usw. von der Oberfläche abgenommen hat, wird die klare, starke Lauge in Gefäße von Eisenblech abgelassen, in denen sie erstarrt.

Natürlich ist dieses Ätznatron nicht vollkommen rein, aber für die großen Zwecke geeignet, vorausgesetzt daß Schwefel-, Cyan- und Eisenverbindungen richtig entfernt sind, die letzteren durch Absitzenlassen.

Daneben ist nun das durch Elektrolyse erhaltene Natron im Gebrauch. Wie schon erwähnt, kann eine konzentrierte Lösung von Chlornatrium durch den elektrischen Strom zerlegt werden, so daß man Chlor erhält. Andrerseits wird dann Natrium frei, welches bei Gegenwart von Wasser alsbald in Ätznatron übergeht, so daß Wasserstoff entweicht, also drei Produkte entstehen. Der Wasserstoff ist reiner als der aus Metallen und Schwefelsäure entwickelte, welcher Kohlenwasserstoff, Schwefelwasserstoff (aus Eisen), Arsenwasserstoff und dergleichen enthalten kann.

Man zieht daher den elektrolytischen Wasserstoff vor, wenn es sich um Verdichtung desselben bezw. um Verwendung für Luftschifffahrt, zum Bleilöten usw. handelt.

Außerdem kann man reineres Ätznatron für den Kleingebrauch herstellen durch Umkristallisieren des Rohprodukts aus Alkohol sowie durch Zersetzung von Soda nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Natriumkarbonat (Soda)}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Ätzkalk}}{Ca(OH)_2} = \underset{\text{Ätznatron}}{2\,NaOH} + \underset{\text{Calciumkarbonat.}}{CaCO_3}$$

Dazu kann natürlich jede Art von Soda dienen, und es hängt von dem Reinheitsgrade der letzteren ab, was man erhält.

Ganz rein kann endlich das Natron durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Wasser gewonnen werden.

Anwendungen. Hauptsächlich dient Ätznatron zur Zerlegung der Fette in der Seifen- und Stearinsäurefabrikation. Dann zur Reinigung der Produkte der trockenen Destillation, ebenso für Phenol wie für Petroleum, Paraffin usw.; ferner für Holzzellulose, für Natronwasserglas und in der Farbstoffindustrie, d. h. für den großen, in unzähligen Fällen ausgeführten Prozeß der Alkalischmelze der Sulfosäuren.

Natriumhydroxyd führt auch weiter zu metallischem Natrium durch Elektrolyse. Entweder führt man die Kathode von unten in das Ätznatron bis nahe an die Oberfläche oder von oben, so daß sie nur eben berührt. Das Gefäß, in welchem Natron geschmolzen ist, und die Kathode bestehen aus Eisen. Die Natriumkügelchen steigen, durch Wasserstoff gehoben, in die Höhe und werden abgeschöpft.

An Ätznatron ist noch anzuschließen: Natriumhyperoxyd, Na_2O_2. Dieses ist ein gelbliches, staubtrockenes Pulver, welches leicht-entzündliche Stoffe beim Reiben entflammen kann. Auch gewisse Reaktionen entwickeln so viel Wärme, daß Entzündung eintritt, so z. B. die Einwirkung auf Essigsäureanhydrid.

Im übrigen zieht das Hyperoxyd leicht Wasser an und wird dadurch zersetzt. Bei raschem Zusammenbringen mit wenig Wasser entwickelt sich Sauerstoff:

$$\underset{\text{Natriumhyperoxyd}}{Na_2O_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Ätznatron}}{2\,NaOH} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O}$$

Bei vorsichtigem Eintragen in Wasser oder Säure und beständigem Umrühren erhält man dagegen eine alkalische oder saure Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, welche allmählich Sauerstoff abgibt und als solche zu benutzen ist.

Die erste Darstellung beruhte darauf, daß eine Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, welche Natron enthielt, durch Alkohol zu fällen war und ein kristallinisches Natriumhyperoxyd mit einem Molekül Wasser, $Na_2O_2H_2O$, lieferte. Jetzt aber, schon seit Jahren, oxydiert man Natriummetall, indem man auf 300° erhitzt und dann Luft im Gegenstrom überleitet.

Anwendung. Das Natriumhyperoxyd ist ein gutes und schonendes Bleichmittel für Faserstoffe, besser als die zuerst eingeführten Hyperoxyde des Bariums und des Wasserstoffs. Bariumsuperoxyd ist für andere Zwecke, z. B. Sauerstoffbereitung wohl geeignet, es hat aber den Übelstand, die Faserstoffe rauh und stumpf zu machen. Das daraus hergestellte Wasserstoffhyperoxyd wiederum ist in Lösung nur dann haltbar, wenn diese sauer ist. Man setzt ihr deshalb geringe Mengen Schwefelsäure zu.

Außer Nebenprodukten kommen nun Rückstände in Betracht, und zwar bei dem Leblanc-Prozeß. Sie machen über die Hälfte der Rohsoda aus und enthalten allen aus Sizilien, Spanien oder sonstwoher beschafften Schwefel. Auf dessen Wiedergewinnung richtet sich also die Verarbeitung, und zwar ist Kohlensäure dabei das wesentliche Agens, weil der Hauptbestandteil der Rückstände Schwefelcalcium ist nnd dieses leicht angegriffen wird. Man kann mit einem Gasstrom, der 30% Kohlensäure und 70% Stickstoff enthält, noch gute Wirkung erzielen nach folgender Gleichung:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Schwefel-calcium}}{CaS} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} = \underset{\text{Schwefel-wasserstoff}}{H_2S} + \underset{\text{Calcium-karbonat.}}{CaCO_3}$$

Der so entstandene Schwefelwasserstoff ist zu unrein für die weitere Benutzung. Er enthält die Bestandteile der Luft und einen Überschuß von Kohlensäure. Deshalb bindet man ihn zunächst an Schwefelcalcium der Rückstände:

$$\text{II. } \underset{\text{Schwefelcalcium}}{CaS} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{SH_2} = \underset{\text{Calciumsulfhydrat.}}{Ca(SH)_2}$$

Natürlich hat man sich mit Rücksicht auf die Giftigkeit des Schwefelwasserstoffs dann zu überzeugen, daß der weitergehende Gasstrom nur die anderen Gase enthält; sonst muß Absorption durch Eisenoxyd zu Hilfe genommen werden.

Das Calciumsulfhydrat nun, wieder mit Kohlensäure behandelt, entwickelt genügend reines Gas für die Verwertung, und zwar viel, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Calcium-sulfhydrat}}{Ca(SH)_2} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Calcium-sulfhydrat}}{CaCO_3} + \underset{\text{Schwefel-wasserstoff.}}{2\,H_2S}$$

Der so entwickelte Schwefelwasserstoff ist zunächst in Gasbehältern zu sammeln und nun zu verwerten.

Dies kann so geschehen, daß man Schwefel gewinnt; denn bei Verbrennung von Schwefelwasserstoff mit wenig Luft vollzieht sich folgender Prozeß:

$$\underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Schwefel}}{S} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Der Prozeß ist aber nicht leicht in diesen Grenzen zu halten, und große Mengen des giftigen Schwefelwasserstoffs kommen in Betracht.

Einfacher ist es, durch Verbrennung mit viel Luft Schwefeldioxyd herzustellen und dieses in früher beschriebener Weise auf Schwefelsäure oder anders zu verarbeiten, also zunächst einzuleiten:

$$\underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_3} = \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Dann folgt Schwefelsäure-Fabrikation oder neue Zuleitung von Schwefelwasserstoff.

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{2\,H_2S} = \underset{\text{Schwefel}}{S_3} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O}$$

wie schon früher bei der Bildung von Schwefel gezeigt wurde; d. h. brauchbare Schwefelabscheidung, die eventuell zu raffinieren ist.

Erst nach dieser Betrachtung der Nebenprodukte und der Verarbeitung der Sodarückstände lassen sich die beiden großen Verfahren der Sodadarstellung miteinander vergleichen, und zwar bekommt man folgendes Bild von den

	1. verbrauchten Rohstoffen:	2. gewonnenen Zwischen- u. Endprodukten:	
A. Sulfatprozeß.	H_2SO_4 Schwefelsäure,		HCl Salzsäure,
	$NaCl$ Chlornatrium,	Na_2SO_4 Natriumsulfat,	Na_2CO_3 Natriumkarbonat,
	$CaCO_3$ Calciumkarbonat,	CaS Schwefelcalcium,	$NaOH$ Ätznatron,
	C[1])CCC		S Schwefel.
B. Ammoniakprozeß.	NH_3 Ammoniak,		
	$NaCl$ Chlornatrium,	$NaHCO_3$ Natriumbikarbonat	Na_2CO_3 Natriumkarbonat,
	$CaCO_3$ Calciumkarbonat, (zur Entwicklung von Kohlensäure)	NH_4Cl Chlorammonium,	$CaCl_2$ Chlorcalcium,
	C[1])CC		NH_3 Ammoniak.

Zu dem Sulfatprozeß gehören eine größere Zahl mit Brennstoffverbrauch verbundene Umsetzungen und Arbeiten, wenn man, von Chlornatrium ausgehend, zu einer hochgrädigen Soda gelangen will. Dafür hat er aber auch den Vorzug, eine ganze Reihe wichtiger und nutzbarer Zwischen- und Nebenprodukte zu liefern, während der Ammoniakprozeß das Chlor in die Form einer bisher unbenutzbaren Lauge überführt und an der Salzsäureproduktion keinen Anteil nimmt; dagegen freilich bildet er Soda in gleichmäßigerer und verhältnismäßig sehr reiner Form.

So zeigt sich, daß die Bedeutung eines derartigen Prozesses wesentlich mit durch die Nebenumstände bedingt wird.

Wenn also für die Darstellung von Soda der Ammoniakprozeß unbedingt vorzuziehen ist, so behält der Sulfatprozeß doch Bedeutung, weil man einige Natriumsulfat und Salzsäure gebraucht und es sich außerdem fragt, ob nicht kaustisches Natron und Schwefel von Wert sind.

Darauf ist bei dem elektrolytischen Verfahren zurückzukommen.

An die besprochenen Verbindungen des Natriums schließen sich an die technisch wichtigen

[1]) Durch C ist der jedesmalige Verbrauch von Brennstoff angedeutet.