

methylketon verwandelt. Aehnlich scheint sich das Propylenglycol<sup>1)</sup> zu verhalten, während das Aethylenglycol<sup>2)</sup> nur einen ungesättigten Alkohol, daher auch nur Aldehyd geben kann.

Verhielte sich das  $\delta$ -Hexylenglycol ebenso wie die  $\alpha$ -Glycole, so müsste bei der Behandlung mit Schwefelsäure der jedenfalls beständige, ungesättigte Alkohol,  $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH} \text{=} \text{CH} \text{---} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{CH}_2 \text{OH}$ , entstehen. Es unterscheidet sich dadurch das  $\delta$ -Hexylenglycol sehr wesentlich von den bisher bekannten Glycolen. Diese Anhydridbildung findet nicht bloß beim Erhitzen mit 66 procentiger Schwefelsäure statt, sondern es entsteht  $\delta$ -Hexylenoxyd auch, wenn man  $\delta$ -Hexylenglycol etwa 1 Stunde mit 1 procentiger Schwefelsäure auf  $150\text{---}160^\circ$  erhitzt. In der That findet also beim  $\delta$ -Hexylenglycol und wahrscheinlich bei allen  $\delta$ -Glycolen eine leichtere Anhydridbildung statt, wie bei den  $\alpha$ -Glycolen.

Das Gleiche gilt wohl auch von den  $\gamma$ -Glycolen. Versuche über  $\gamma$ -Pentylenglycol sind im Gange.

München, den 8. December 1885.

### 636. G. Lunge und Jak. Schmid: Ueber die Grenzen der Umwandlung von Natriumcarbonat in Natriumhydrat durch Kalk.

(Eingegangen am 11. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Es ist seit langem bekannt, dass, um Lösungen von Alkalicarbonaten durch Kalk kaustisch zu machen, gewisse Concentrationsgrenzen nicht überschritten werden dürfen. Liebig (Poggendorff's Annalen 24, 366) erwähnt es als etwas damals (i. J. 1832) noch nicht bekanntes, dass beim Kochen von 1 Theil Kaliumcarbonat, 4 Theilen Wasser und gelöschtem Kalk dem Kali keine Kohlensäure entzogen werde, was erst beim Verdünnen mit noch 6 Theilen Wasser auftrat. Umgekehrt vermöge ätzendes Kali in ganz concentrirter Lösung dem Calciumcarbonat Kohlensäure zu entziehen. Nach Watson (Phil. Mag. 3, 314) würde freilich bei einer Auflösung von 1 Theil Kaliumcarbonat in 4 Theilen Wasser durch Kochen mit Kalk schon  $\frac{4}{5}$  des Kalis in KOH um-

<sup>1)</sup> Würtz, Ann. Chem. Pharm. 105, 204; Linnemann, Ann. Chem. Pharm. 192, 63; Eltekoff, diese Berichte XI, 990; Flawitzky, diese Berichte XI, 1256.

<sup>2)</sup> Würtz, Ann. Chem. Pharm. 108, 86.

gewandelt, bei 5 Theilen Wasser schon  $\frac{20}{21}$ , bei 8 Theilen fast alles. Die Genauigkeit dieser Angaben darf man bezweifeln; viel wahrscheinlicher klingt die Angabe von Mitscherlich (Lehrb. der Chemie II, 15), wonach bei 10 Theilen Wasser auf 1 Theil Kaliumcarbonat die Kaustizirung noch nicht ganz vollständig sei, vielmehr erst bei 50 Theilen Wasser.

Niemand wird bezweifeln, dass ähnliche Verhältnisse auch bei der Umwandlung von Natriumcarbonat in Aetznatron obwalten; es sind uns jedoch in der Literatur keine hierauf bezüglichen Daten aufgestossen. Immerhin war es allgemein bekannt, dass man auch hierbei nur in verdünnten Lösungen arbeiten dürfe, und wurde dies auch bei der technischen Darstellung von Natronlauge und fester kaustischer Soda stets beobachtet (vergl. Lunge's Sodaindustrie II, 526). Man wusste in der Praxis ganz gut, wovon wir in Lehrbüchern nichts finden können, dass selbst bei verdünnteren Laugen innerhalb der technisch möglichen Grenzen eine vollständige Umwandlung von Natronlauge nicht stattfindet. Um auch etwas concentrirtere Lösungen besser zu kaustiziren, schlugen E. W. Parnell & Simpson (Engl. Pat. No. 4144 vom 7. Nov. 1877) vor, diese Operation unter Druck vorzunehmen, was die Umwandlung des Natriumcarbonat in Natronlauge erheblich befördern sollte; aber bestimmte Angaben quantitativer Art fehlen sowohl in der Patentbeschreibung wie in der Literatur. In der Praxis hat sich übrigens Parnell & Simpson's Verfahren auf die Länge nicht bewährt, woraus freilich noch nicht folgt, dass die ihm zu Grunde liegende Annahme eine falsche sein müsse.

Da eine genauere Feststellung der Thatsachen von wissenschaftlichem und technischem Interesse schien, so wurden zu diesem Zwecke eine Anzahl von Versuchen unternommen, bei denen nur der Punkt berücksichtigt wurde, wieviel unverändertes Natriumcarbonat neben Natriumhydrat in den kaustischen Laugen vorhanden war. Der gleichfalls mit der Concentration zusammenhängende und sehr wichtige Punkt, wie es sich mit der Bildung von unlöslichen Natriumverbindungen (Natronkalk oder Gay-Lussit) verhält, durch welche erhebliche Verluste verursacht werden, ist in die hier zu besprechende Untersuchung nicht mit hineingezogen worden.

Die Versuche für gewöhnlichen Luftdruck wurden in der Art angestellt, dass man Lösungen von reiner Soda von verschiedener Concentration mit überschüssigem Kalk je eine Stunde, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, in einer blanken Eisenschale zum Kochen erhitzte. Die Versuche für Hochdruck wurden in kupfernen Röhren mit eingeschraubten Stöpsel vorgenommen, wobei das unumgänglich nothwendige Umrühren der Mischung dadurch bewirkt wurde, dass man in jede Röhre einige Kieselsteine mit einbrachte und den zur Erhitzung der Röhren dienenden Schiessoßen an zwei starken Drähten

aufhing, so dass man ihn während des einstündigen Erhitzens fortwährend erst nach der einen, dann nach der anderen Seite neigen konnte. Die dabei hin und her rollenden Steinchen müssen in der That, wie aus den gut stimmenden Resultaten der Einzelversuche hervorgeht, eine gründliche Mischung bewirkt haben.

Die Analyse der erhaltenen kaustischen Laugen wurde in der Weise gemacht, dass man den genannten alkalimetrischen Titer mittelst Methylorange und den Gehalt an Natriumhydrat mittelst des Verfahrens von Cl. Winkler (Zusatz von Chlorbaryum und von Phenolphthaleïn als Indicator, Austitriren mit Oxalsäure bis zum Verschwinden der Farbe) feststellte, mit mindestens zwei Bestimmungen für jeden Einzelversuch. Für jeden Concentrationsgrad wurden zwei Einzelversuche angestellt.

#### A. Versuche bei gewöhnlichem Luftdruck.

Die Lauge enthält vor dem Kautiziren:		Nach dem Kautiziren sind vorhanden im Zustande von NaOH von 100 Theilen Natron:	
Proc. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Spec. Gew.	Versuch I	Versuch II
2	1.022 bei 15°	99.4	99.3 Theile
5	1.052 »	99.0	99.2 »
10	1.107 »	97.2	97.4 »
12	1.127 »	96.8	96.2 »
14	1.150 »	94.5	95.4 »
16	1.169 bei 30°	93.7	94.0 »
20	1.215 »	90.7	91.0 »

#### B. Versuche bei Hochdruck,

d. i. bei zwischen 148 und 153° schwankender Temperatur.

Vor dem Kautiziren:		Nach dem Kautiziren sind von 100 Theilen Natron vorhanden als NaOH:	
Proc. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Spec. Gewicht	Versuch I	Versuch II
10	1.107 bei 15°	97.06	97.5 Theile
12	1.127 »	96.35	96.8 »
14	1.150 »	95.6	96.6 »
16	1.169 bei 30°	95.4	94.8 »
20	1.215 »	91.66	91.61 »

Die Construction von Curven aus diesen Resultaten zeigt deren genügend nahe Uebereinstimmung und regelmässigen Verlauf. Uebrigens zeigt schon der blosse Anblick der Zahlen, dass durch die in der

Praxis höchst lästige Anwendung von Hochdruck bei verdünnteren Lösungen gar kein Vortheil und bei concentrirteren ein sehr geringer Vortheil in Bezug auf die Umwandlung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in Natronlauge erreicht wird. Dass man die im Laboratorium erhaltenen Resultate nicht sofort auf die Praxis im Grossen übertragen kann, ist selbstverständlich; dass in der letzteren keine so gründliche Umwandlung wie im Kleinen stattfindet, geht u. A. aus den von Jurisch (Chem. Industrie 1880, S. 381) mitgetheilten Resultaten hervor, welche mit einem Versuchsapparate nach Parnell und Simpson'schen System erhalten waren, in dem man die Mischung 6 Stunden bei etwa 3 Atmosphären Ueberdruck mit mechanischem Umrühren kochte:

Spec. Gew. der Lauge vor der Behandlung	Umgewandelt in Natronlauge von 100 Theilen Natron
1.157	90.7 Theilen
1.177	90.6 »
1.155	91.9 »

Parnell selbst will bei 3.3 Atmosphären Druck und beim Absetzenlassen des Kalkbreis im Kessel selbst<sup>1)</sup> bis auf 95 — 96 pCt.  $\text{NaOH}$  von dem Gesamtnatron gekommen sein, wenn er Laugen von 1.16 — 1.18 specifischem Gewicht anwendete (Jurisch, a. a. O. S. 379). Als Gegenstück führt Jurisch an, dass man in Widnes gute Resultate bei Laugen von 1.135 — 1.160 specifischem Gewicht auch ohne Druck erhalten habe, wenn man das Umrühren mit dem Kalk unter Einblasen von Dampf und Luft sehr lange fortsetzte.

Dass in der That die Anwendung von Hochdruck die Umwandlung in Natronlauge nicht wesentlich befördert, dass man diese aber durch gründlicheres Umrühren, als dies gewöhnlich im Grossen geschieht, erreichen könne, wird durch unsere Beobachtungen im Laboratorium sehr wahrscheinlich gemacht.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

<sup>1)</sup> Dies geschah, um eine Rückbildung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  während der Aufhebung des Druckes zu vermeiden, ist aber, abgesehen von dem Zeitverluste, in der Fabrikpraxis darum kaum ausführbar, weil der Kalkbrei sich sehr fest an das Rührwerk ansetzen wird.