

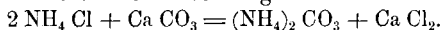
Zeitschrift für angewandte Chemie.

1889. Heft 8.

Über die Einwirkung von Calciumcarbonat auf Ammonchlorid in wässriger Lösung.

Von
H. Schreib.

Calciumcarbonat wirkt in der Kälte auf eine Salmiaklösung kaum ein, wenn man nicht die ziemlich beträchtliche Löslichkeit des kohlensauren Kalks bei gewöhnlicher Temperatur in Salmiak enthaltenden Lösungen als durch eine Umsetzung veranlasst auffassen will. In der Wärme entsteht jedoch sofort eine Zersetzung nach der Formel:



Kocht man beispielsweise ganz fein gepulvertes Calciumcarbonat mit einer nicht zu verdünnten Salmiaklösung, so wird man sofort nach Eintritt des Siedens durch den Geruch das Entweichen von Ammoniak bez. Ammoncarbonat wahrnehmen und in der Lösung durch Ammonoxalat eine Fällung erhalten. Bei fortgesetztem Kochen löst sich das Calciumcarbonat sehr bald unter Bildung von Calciumchlorid völlig klar auf, indem eine äquivalente Menge Ammoncarbonat entweicht. Während in der Kälte Ammoncarbonat das Calcium aus seinen Salzen als Carbonat fällt, kehrt also in der Wärme die Reaction um. Man kann das sehr schön beobachten, wenn man in einer etwas Chlorkalcium enthaltenden Salmiaklösung durch Ammoncarbonat eine Fällung hervorbringt und die Flüssigkeit sammt Niederschlag kocht; man erhält dann wieder klare Lösung.

Wendet man zur Zersetzung des Salmiaks gewöhnlichen Kalkstein in Stücken oder in grober Pulverform an, so geht die Umsetzung so langsam vor sich, dass man an eine technische Verwendung der Reaction nicht denken kann.

Vor mehreren Jahren theilte mir H. de Grouilliers mit, dass die Anwesenheit einer geringen Menge Chlormagnesium die schnelle und völlige Zersetzung des Salmiaks bedeutend begünstige, und dass es auf diese Art möglich sei, die Destillation von Salmiaklösung bei der Ammoniaksodafabrikation mit kohlensaurem Kalk allein praktisch durchzuführen. Das Verfahren sollte, wenn möglich, auf der hiesigen Ammoniaksoda-

fabrik durchgeführt werden, es sollte dabei der aus der Caustisirung von Soda stammende Kalkschlamm Verwendung finden.

Bei einigen, in Folge dessen angestellten Laboratoriumsversuchen fand ich auch, dass es möglich sei, eine Salmiaklösung mit kohlensaurem Kalk völlig zu zersetzen, das angewandte Ammoniak erhielt ich quantitativ in der vorgelegten Schwefelsäure wieder.

Es wurden ferner Versuche im Grossen angestellt, welche auch hinsichtlich der Umsetzung an sich befriedigende Resultate lieferten, nur war die Destillationsdauer eine etwas lange. Hierzu kam noch, dass in den vorhandenen Apparaten der Schlamm sehr störend wirkte; aus diesen und anderen Gründen ist die Durchführung der Destillation mit dem Caustisirungsschlamm unterblieben.

Bei allen diesen Versuchen war stets etwa 1 Proc. Magnesiumchlorid zugesetzt. Wenn letzteres wirklich die Umsetzung begünstigte, so konnte es nur als Vermittler der Reaction dienen; eine derartige Wirkung ist aber theoretisch schwer zu erklären, weshalb mir der Nutzen des Zusatzes zweifelhaft erschien. Weitere Versuche ergaben denn auch, dass der Zusatz gar keinen Werth hat, da die Destillation einer bestimmten Menge Salmiak mit Calciumcarbonat allein ebenso rasch verlief wie bei Anwesenheit von Magnesiumchlorid.

Einen grossen Einfluss auf die Schnelligkeit der Reaction hat jedoch der Grad der Feinheit, in welchem sich das angewendete Calciumcarbonat befindet, ferner die Concentration der Lösung. Es erschien mir interessant genug, hierüber einige Klarheit zu erhalten, und ich habe daher eine Reihe von Versuchen angestellt, indem ich gewöhnlichen Kalkstein, Marmor und gefälltes Calciumcarbonat mit Salmiaklösung erhitze.

Es stellte sich dabei heraus, dass kohlensaurer Kalk in jeder Form von überschüssiger kochender Salmiaklösung völlig zersetzt wird, dass aber der Feinheitsgrad bei der Schnelligkeit der Umsetzung eine bedeutende Rolle spielt. Es kommt ferner dabei die Structur¹⁾ des Kalksteins in Be-

¹⁾ Ganz ähnlich verhalten sich die Carbonate des Baryums, Strontiums und des Magnesiums. Am schnellsten wirkt Magnesium-, am langsamsten Strontiumcarbonat.

tracht; gewöhnlicher Stein wirkte schneller als Marmor, wobei wohl die ausgeprägtere krystallinische Beschaffenheit des letzteren die Schuld trägt. Ebenso bewirkte ganz frisch gefällter kohlensaurer Kalk eine schnellere Umsetzung als solcher, der schon länger aufbewahrt war. Letzterer geht bekanntlich in eine krystallinische Form über, während der frisch gefällte kohlensaure Kalk amorph ist.

Im Folgenden gebe ich einige Versuche, aus welchen die relative Dauer der Reaction bei den verschiedenen Arten Calciumcarbonat zu ersehen ist. Es wurden jedesmal 5 g des Carbonates mit 200 cc einer 10 proc. Lösung von Salmiak gekocht und beobachtet, in welcher Zeit die völlige Zersetzung des kohlensauren Kalkes erfolgte. Durch Nachfüllen wurde dafür gesorgt, dass die Concentration der Lösung stets dieselbe blieb. Marmor und Kalkstein waren gepulvert und durch feinste Seidengaze No. 17 abgesiebt.

die fernerhen Proben stellte ich an, indem ich einen grossen Überschuss an Calciumcarbonat nahm, um zu sehen, wie lange Zeit die völlige Zersetzung einer Salmiaklösung in Anspruch nimmt. Zugleich habe ich beobachtet, wie weit die Zersetzung durch die Abnahme der Concentration der Lösung beeinflusst wird. Die Destillation geschah in der Weise, dass durch den Destillirkolben ein kräftiger Dampfstrom geleitet wurde. Unter den Kolben kam nur eine kleine Flamme, um zu verhüten, dass sich das Calciumcarbonat an einer Stelle am Boden ablagerte. Angewandt wurden 5 g Salmiak und 7 g Calciumcarbonat. Die Schwefelsäure zum Auffangen des Ammoniaks wurde nach und nach in der Menge von je 20 cc Normalsäure vorgelegt und die Zeit bemerkt, in welcher dieselbe gesättigt wurde. Es sind mit jedem Carbonat stets 2 Versuche neben einander ausgeführt; die Zahlen stellen das Mittel aus denselben dar.

Es wurden gesättigt bei Anwendung von					Marmor	Gewöhnlicher Kalkstein	Caustisirungsschlamm ²⁾	Gefälltes Calciumcarbonat
20 cc Normalschwefels. entspr. 1,070 g NH ₄ Cl = 21,40 Proc.	der angewendeten	=			18	7	5	7
20 cc - - - 1,070 - 21,40	Menge in Minuten	-			23	11	5	8
20 cc - - - 1,070 - 21,40	-	-			31	37	27	22
20 cc - - - 1,070 - 21,40	-	-			64	54	32	25
13 cc - - - 0,695 - 13,91	-	-			88	78	55	43
93 cc - - - 4,975 - 99,51	-	-			224	187	124	105

Die Zahlen geben das Mittel aus 2 Versuchen an.

	Völlige Lösung entstand nach einer Kochdauer von	
5 g Calciumcarbonat frisch gefällt	43 Minuten	
5 g Calciumcarbonat längere Zeit aufbewahrt.	55	-
5 g gewöhnlicher Kalkstein	90	-
5 g Marmor	120	-

Beim Marmor blieb nur ein ganz geringer, beim Kalkstein ein etwas grösserer Rückstand übrig, aus den Unreinheiten des Steines bestehend.

Die Wirkung des körnigen Kalksteines geht aus folgendem Versuch hervor. Hierbei wurden 10 g Kalkstein in linsengrossen Stücken, welche durch Absieben von allem Pulver befreit waren, mit 400 cc einer 10 proc. Salmiaklösung erhitzt und das entweichende Ammoniak in vorgelegter Schwefelsäure aufgefangen.

Kochdauer in Minuten	NH ₃ erhalten	entsprechend	zersetztem Ca CO ₃
100	1,156 g		3,400 g
120	0,867 g		2,550 g
150	0,833 g		2,450 g
370	2,856 g		8,400 g

Bei den angeführten Versuchen ist mit einem Überschuss von Salmiak gearbeitet,

Die Zahlen sprechen für sich selbst, denselben ist übrigens kein absoluter, sondern nur ein relativer Werth beizulegen, da eine veränderte Art der Destillation auch eine andere Dauer der Umsetzung herbeiführen wird. Da die Versuche jedoch möglichst gleichmässig und stets doppelt ausgeführt sind, so haben sie immerhin einen Vergleichswerth.

Aus den zuerst mitgetheilten Versuchen geht namentlich hervor, dass Calciumcarbonat durch einen Überschuss von Salmiaklösung verhältnissmässig schnell und ganz vollständig zersetzt wird.

Die letztere Tabelle zeigt, dass es umgekehrt ziemlich schwierig ist, eine Salmiaklösung völlig zu zersetzen, auch wenn der kohlensaure Kalk in grossem Überschuss verwendet wird. So lange die Lösung noch ziemlich viel Salmiak enthält, geht die Reaction schnell vor sich, nimmt aber mit dem allmählichen Verschwinden desselben immer mehr ab und geht zum Schluss nur äusserst langsam weiter.

²⁾ Die zuerst sehr schnell gehende Zersetzung ist dem in dem Caustisirungsschlamm enthaltenen Ätzkalk mit zuzuschreiben.

Wenn man bedenkt, dass eine Lösung von Salmiak sich um so leichter zum Theil in Ammoniak und Salzsäure spaltet, je concentrirter sie ist, und dass ebenso die Lösungsfähigkeit derselben für kohlen sauren Kalk von der Concentration abhängig ist, so ergibt sich, dass die erhaltenen Resultate mit der Theorie sehr gut in Einklang stehen.

Aus dem Vergleich aller Versuche ergibt sich ferner übereinstimmend, dass die physikalische Beschaffenheit des Calciumcarbonates von grosser Bedeutung für die Umsetzung ist; in je feiner vertheiltem Zustande sich dasselbe befindet, um so schneller geht die Zersetzung vor sich.

Nach den erhaltenen Resultaten halte ich die technische Durchführung der Destillation von Salmiaklösungen mit Calciumcarbonat wohl für möglich, d. h. ich meine, dass man die Lösung ohne Anwendung von Ätzkalk mit fein gepulvertem Kalkstein allein völlig fertig destilliren kann.

Die Destillation mit Calciumcarbonat bei der Ammoniaksodafabrikation würde gegenüber der mit Ätzkalk noch den Vortheil haben, dass man statt des Ätzammoniaks direct Ammoncarbonat erhält. Es wäre demnach nachher bei der Carbonisation nur noch 1 Mol. Kohlensäure zu decken.

Diesem Vortheil steht zunächst der Nachtheil gegenüber, dass die Destillation eine bedeutend längere Zeit in Anspruch nimmt; namentlich dauert es ungemein lange, die letzten Reste Salmiak zu zersetzen. Hier liesse sich vielleicht abhelfen, wenn man nur den grösseren Theil des Salmiaks mit Kalkstein zersetzt und zum Schluss unter Zusatz von etwas Ätzkalk fertig destillirte.

Es ist aber noch ein anderer Umstand, der die Anwendung von Kalkstein zu theuer macht, und das ist die Nothwendigkeit, denselben fein zu pulvern. Das würde mehr kosten, als das Brennen des Kalkes. An Stelle von 100 k Ätzkalk sind etwa 200 k Kalkstein nöthig; rechnet man für das Mahlen desselben auch nur 25 Pf. für 100 k, so sind das 50 Pf. Das Brennen derselben Menge zu Kalk kostet aber entschieden nicht so viel.

Anders verhält es sich mit dem aus der Caustisirung von Soda stammenden Kalkschlamm, derselbe liegt vielen Fabriken nur im Wege, so dass seine Wegschaffung noch Kosten verursacht³⁾. Es braucht weiter keine Arbeit damit vorgenommen zu werden, er wird direct aufgerührt und in die Destillationskessel gepumpt. Gegenüber dem Kalk-

stein hat er den Vorzug, dass er, ganz abgesehen von seinem Gehalt an Ätzkalk, viel schneller wirkt, da er sich in fein vertheiltem Zustande befindet.

Allerdings ist zu bemerken, dass Fabriken mit ununterbrochen arbeitenden Colonnenapparaten schlecht mit dem Kalkschlamm arbeiten können, hingegen steht seiner Verwendung in Betrieben, die in einfachen, intermittirend arbeitenden Kesseln destilliren, nichts entgegen.

In solchen Kesseln mit kegelförmigem Untertheil, in denen der Dampf durch ein von oben eingehängtes Rohr eintritt, wird der Schlamm in steter Bewegung gehalten, so dass ein einseitiges Festsetzen desselben am Boden nicht zu befürchten ist.

Ob der Kalkschlamm zu gedachtem Zwecke verwendet werden kann, hängt natürlich noch von verschiedenen Umständen ab; in erster Linie ist es nothwendig, dass die betreffende Fabrik eine Anlage für Ätznatron besitzt, also den Caustisirungsschlamm selbst darstellt.

Über Rauch, dessen Bildung, Verhütung und Beseitigung.

Von

Ferd. Fischer.

[Schluss von S. 70.]

Rauchbildung. Erwärmt man Holz, so entweicht zunächst das hygroskopische Wasser, bei etwa 170° wird auch ein Theil des Kohlenstoffes gasförmig unter Bildung von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Methan, aus dem Zellstoff spaltet sich ferner Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser ab, dann bilden sich Holzgeist, Essigsäure, Holztheer u. s. w., Holzkohle bleibt zurück¹⁾. Ähnlich verhalten sich Torf und Braunkohle.

Wird Steinkohle unter Luftabschluss erhitzt, so entweicht eine grosse Menge verschiedener Stoffe; die Zusammenstellung S. 214 zeigt die bekannteren derselben²⁾. Dieselben werden theils unmittelbar aus der Kohle abgespalten, theils entstehen sie erst aus diesen Stoffen durch weitere Einwirkung hoher Hitzegrade³⁾. Abgekühlt bilden die

¹⁾ F. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie 13. Aufl. S. 42.

²⁾ Vgl. G. Lunge: Die Industrie des Steinkohlentheeres 3. Aufl. S. 88; G. Schultz: Die Chemie des Steinkohlentheeres Bd. 1 S. 48; Jahreshb. 1886 S. 447; 1887 S. 108, 112 u. 690.

³⁾ Z. 1887, 2 S. 150; Jahreshb. 1887 S. 159; F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig 1887) S. 285.

³⁾ Einige Fabriken verwerthen den Kalk, nachdem er getrocknet ist, durch Verkauf an Glashütten oder an Landwirthe. Der Erlös deckt aber meistens wohl kaum die Kosten des Trocknens.