

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1889. Heft 16.

## Zur

### Kenntniss des Ammoniaksodaprocesses.

Von

H. Schreib.

Im vorigen Jahre habe ich an dieser Stelle (Z. 1888 S. 283) in einer Abhandlung über die chemischen Vorgänge beim Ammoniaksodaprocess kurz angeführt, dass es möglich ist, die bei der Carbonisation entstehenden Chlornatrium-Chlorammoniumlaugen, welche für gewöhnlich nur zur Wiedergewinnung des Ammoniaks destillirt werden und dann mit dem in ihnen enthaltenen Kochsalz verloren gehen, derart zu regeneriren, dass sie nach Abscheidung von Ammonchlorid direct wieder in den Process eingeführt werden können. Diese Regeneration geschieht durch Behandlung der betreffenden Lösungen mit festem Kochsalz unter gleichzeitiger Einleitung von Ammoniumcarbonat bez. Ammoniak und Kohlensäure, wozu noch möglichst starke Abkühlung kommt. Hierbei geht Kochsalz und Ammoniumcarbonat in Lösung und Ammonchlorid scheidet sich ab.

Die verschiedenen Reactionen, auf denen das mir patentirte Verfahren zur Regeneration der Abfalllaugen beruht, sind also:

1. Chlornatrium wirkt auf concentrirte Chlorammoniumlösungen in der Weise ein, dass Chlorammonium ausgefällt wird, während sich Chlornatrium löst. Diese Wirkung geht so weit, bis auf 1 Mol. Chlorammonium sich wenigstens 1 Mol. Chlornatrium in Lösung befindet.

2. Ammoniumcarbonat wird von derartigen gemischten Lösungen in grosser Menge aufgenommen, wodurch eine Abscheidung von Ammonchlorid bewirkt wird.

3. Kälte scheidet aus den so erhaltenen Lösungen noch weiter Ammonchlorid ab; die entstehende Flüssigkeit ist dann fähig, wieder Kochsalz aufzunehmen.

In der Praxis werden diese drei Reactionen zusammen benutzt, wobei sich verschiedene Combinationen anwenden lassen. Dieselben werden bedingt durch die Reihenfolge, in welcher die drei Operationen vor genommen werden. Die Regel ist, dass die

zu regenerirende Flüssigkeit zuerst mit Ammoniumchlorid und Ammoniumcarbonat behandelt wird und hierauf die Abkühlung erfolgt.

Die Art der Ausübung des Verfahrens werde ich nachher besprechen und zuerst die Wirkung der einzelnen Reactionen durch Beispiele erläutern.

Wenn man eine gesättigte Lösung von Ammoniumchlorid mit festem Kochsalz behandelt, so tritt sofort eine Abscheidung von Salmiak ein, während Kochsalz in Lösung geht. Stücke von Chlornatrium, welche in Salmiaklösung eingeworfen oder eingehängt werden, incrustiren sich sofort mit kleinen Krystallchen von Salmiak. Diese Incrustation verhindert die weitere Lösung von Kochsalz und dadurch den Fortgang der Reaction. Schüttelt man jedoch die Flüssigkeit mit den Salzstücken, damit durch die Reibung die Oberfläche der letzteren rein bleibt, so wird immer mehr Salz gelöst und Salmiak abgeschieden, dessen leichte Krystalle in dichten Wolken in der Flüssigkeit schwimmen, während das schwerere Kochsalz auf den Boden sinkt. Bei fortgesetztem Schütteln tritt schliesslich eine Sättigung mit Kochsalz ein und es fällt kein Salmiak mehr aus, die entstehende Lösung enthält dann die beiden Chloride in einem bestimmten Verhältniss. Es ist mir nicht gelungen, stets dieselbe Zusammensetzung zu erhalten, auch dann nicht, wenn die Bedingungen, unter denen der Versuch ange stellt wurde, genau dieselben waren. Sowohl die absolute Menge der Salze wie ihre relativen Mengen fand ich fast immer etwas verschieden; diese Erscheinung ist wohl durch Entstehen übersättigter Lösungen zu erklären. Als Durchschnitt von mehreren Versuchen fand ich:

Specif. Gewicht	1,17580
Gesamtsalze	37,17 Proc. <sup>1)</sup>
Na Cl	20,05
NH <sub>4</sub> Cl	17,12

Wie man sieht, sind die beiden Salze beinahe in dem molekularen Verhältniss von

<sup>1)</sup> Die Procante sind sogenannte Volumprocante, es wird dadurch angezeigt, wie viel Gramme der betreff. Substanz in 100 cc der Lösung vorhanden sind. Die Bestimmungen sind bei einer Temperatur von 20° gemacht. Dasselbe gilt auch von den folgenden Zahlen, wenn es nicht ausdrücklich anders bemerkt ist.

1 : 1 vorhanden, wonach die Bildung eines Doppelchlorids  $\text{Na Cl} \cdot \text{NH}_4 \text{Cl}$  wahrscheinlich ist. Die Differenz erklärt sich am besten dadurch, dass man annimmt, es sei neben dem Doppelchlorid noch ein Überschuss von 1,34 Proc.  $\text{Na Cl}$  gewissermassen in übersättigter Lösung vorhanden.

Es ist ziemlich schwierig, derartige Lösungen durch Schütteln der Salmiaklösung mit festem Kochsalz herzustellen, wenigstens wenn man einigermassen übereinstimmende Lösungen haben will. Die Einwirkung des festen Salzes kann eben nur dadurch geschehen, dass dasselbe wiederholt mit allen Theilen der Flüssigkeit in Berührung kommt; es ist daher ein langwieriges Schütteln erforderlich.

Noch schwieriger ist es, Gemische von konstanter Zusammensetzung bez. die Lösung des Doppelchlorids  $\text{Na Cl} \cdot \text{NH}_4 \text{Cl}$  zu erhalten, wenn man umgekehrt concentrirte Chlornatriumlösungen mit festem Ammoniumchlorid schüttelt; letzteres geht dann in Lösung und Natriumchlorid fällt aus. Hier ist die Einwirkung jedoch nicht so energisch, es bleibt ein grösserer Überschuss des Kochsalzes in Lösung. Als Durchschnitt mehrerer Versuche erhielt ich folgende Zahlen:

Specifiches Gewicht	1,18195
Gesamtsalze	35,63 Proc.
Na Cl	23,71
NH <sub>4</sub> Cl	11,92.

Es mag vielleicht möglich sein, dass bei länger anhaltendem Schütteln noch Kochsalz durch Salmiak verdrängt wird, es würden dann aber schon mechanische Schüttelvorrichtungen nöthig sein, die mir nicht zu Gebote standen.

Der beste Weg, um übereinstimmende gemischte Lösungen der beiden Chloride oder die Lösung des Doppelchlorids zu erhalten, besteht darin, concentrirte Lösungen beider Chloride zu mischen, sodass ungefähr gleiche Äquivalente vorhanden sind, und dann einzudampfen.

Als Mittel einiger Versuche fand ich folgende Zusammensetzung:

Specifiches Gewicht	1,17650
Gesamtsalze	37,91 Proc.
Na Cl	19,83
NH <sub>4</sub> Cl	18,08.

Diese Zusammensetzung entspricht, wie man sieht, dem Doppelsalz  $\text{Na Cl} \cdot \text{NH}_4 \text{Cl}$  ziemlich gut, dasselbe verlangt 19,79 Proc.  $\text{Na Cl}$  bez. 18,14 Proc.  $\text{NH}_4 \text{Cl}$ . Derartige kleine Abweichungen können durch Analysenfehler veranlasst sein.

Es ist jedenfalls nöthig, bei diesen Versuchen die eingedampfte Lösung längere

Zeit bei derselben Temperatur stehen zu lassen und zuweilen zu schütteln oder zu rühren. Die Lösung ist zuerst übersättigt und scheidet bei obiger Behandlung noch Salze aus.

Es erschien mir nun auch wichtig, die Zusammensetzung der Lösung bei Siedetemperatur festzustellen, während sich durch Eindampfen immerfort Salze abscheiden. Die Analyse ergab:

Gesamtsalze	40,60 Proc.
Na Cl	21,20
NH <sub>4</sub> Cl	19,40.

Diese Zusammensetzung entspricht dem Doppelchlorid  $\text{Na Cl} \cdot \text{NH}_4 \text{Cl}$  genau, bei Siedetemperatur ist also nur dieses in Lösung.

Ich stellte nun weitere Versuche an, um zu sehen, in welcher Weise umgekehrt Abkühlung auf die Lösung wirkt. Eine Lösung von der Zusammensetzung:

Gesamtsalze	37,90 Proc.
Na Cl	19,80
NH <sub>4</sub> Cl	18,10

wurde abgekühlt und von der ausgeschiedenen Salzmasse getrennt; es ergaben sich folgende Zahlen:

Temperatur	+ 2°	- 5°
Gesamtsalze	34,72 Proc.	33,58 Proc.
Na Cl	20,63	20,68
NH <sub>4</sub> Cl	14,09	12,90.

Hieraus ergibt sich, dass bei niederer Temperatur das Doppelchlorid zersetzt wird, indem sich Chlorammonium ausscheidet. Diese Wirkung der Kälte, aus gemischten Lösungen von Ammon- und Natriumchlorid, das erstere einseitig auszuscheiden, wird bei meinem Verfahren mit benutzt.

Ich komme nun zu der Wirkung des Ammoniumcarbonates.

Wenn in die oben geschilderte Lösung, welche die Chloride anscheinend in Form eines Doppelchlorids enthält, Ammoniakgas geleitet wird, so scheiden sich beide Chloride ziemlich gleichmässig ab; in der übrigen Lösung bleiben die beiden Salze auch ungefähr im molekularen Verhältniss wie 1 : 1 zurück. Man kann demnach sagen, dass das Doppelchlorid in Ammoniakflüssigkeit weniger löslich ist als in Wasser, und zwar verringert sich die Löslichkeit mit dem steigenden Gehalt an Ammoniak, wie folgende Beispiele zeigen:

I.	II.
Specif. Gewicht	—
Gesamtsalze	34,37 Proc.
Na Cl	17,54
NH <sub>4</sub> Cl	16,83
NH <sub>3</sub>	3,24
	1,11685
	32,68 Proc.
	16,75
	15,93
	6,71.

Wird nun in eine derartige Lösung Kohlensäure geleitet, bis ziemlich alles

Ammoniak in Ammoncarbonat verwandelt ist, so fällt nur Salmiak aus, kein Salz. So ergab eine Lösung, die analog der Lösung II zusammengesetzt war, folgende Zahlen:

Gesamtsalze	30,82 Proc.
Na Cl	17,78
NH <sub>4</sub> Cl	13,04
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	18,81.

Es wird also gerade wie durch Kälte so auch durch Ammoncarbonat aus einer gemischten Lösung von Natrium- und Ammonchlorid letzteres abgeschieden.

Aus den angeführten Beispielen ergibt sich, dass es nicht möglich war, durch eine einzelne Reaction den Gesamtgehalt des Ammonchlorids unter etwa 13 Proc. zu bringen, während der Gehalt an Natriumchlorid etwa 21 Proc. betrug. Eine derartig zusammengesetzte Lösung würde nicht mit Vortheil im Ammoniaksodaprocess zu verarbeiten sein. Werden jedoch die verschiedenen Operationen zusammen bei ein und derselben Flüssigkeit angewendet, so lässt sich die Zusammensetzung sehr günstig verändern. So erhielt ich aus einer gemischten Lösung der beiden Chloride durch die Behandlung mit Chlornatrium und Ammoncarbonat und darauf erfolgende Abkühlung auf + 5°, wobei immer festes Salz auf die Flüssigkeit wirkte, eine Lösung, welche 25,5 Proc. NaCl und 4,1 Proc. NH<sub>4</sub>Cl enthielt.

Bei den angeführten Versuchen ist von einer reinen Ammonchloridlösung ausgegangen, in folgender Tabelle gebe ich noch einmal eine übersichtliche Zusammenstellung der Wirkung der einzelnen Operationen.

	NH <sub>4</sub> Cl Proc.	Na Cl Proc.	NH <sub>3</sub> Proc.	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Proc.
I. NH <sub>4</sub> Cl in Wasser gelöst	28,72	—	—	—
II. Die vorige Lösung mit Na Cl geschüttelt bei 20°	17,12	20,05	—	—
III. Die vorige Lösung mit NH <sub>3</sub> behandelt	15,93	16,75	6,71	—
IV. Die vorige Lösung mit CO <sub>2</sub> behandelt	13,04	17,78	—	18,80
V. Die vorige Lösung auf 5° abgekühlt und mit Na Cl behandelt	8,05	23,40	—	18,80
VI. Lösung II direct mit (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> und Na Cl bei 45° dann auf + 2° gekühlt und mit Na Cl behandelt	4,10	25,50	—	19,50

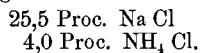
Die Wirkung der geschilderten Reactionen ist natürlich ganz dieselbe, wenn man statt von einer reinen Salmiaklösung von einer Salmiakkochsalzlösung ausgeht, wie sie im Ammoniaksodaprocess vorkommen. Die bei der Carbonisation entstehenden Lösungen enthalten beispielsweise etwa 9 Proc. Na Cl und 18 Proc. NH<sub>4</sub> Cl; es liegt auf der Hand, dass eine derartige Lösung leichter als eine reine Salmiaklösung auf die Zusammensetzung VI der Tabelle gebracht werden kann.

Wie schon oben erwähnt, ist es am richtigsten, Ammoncarbonat und Kochsalz bei 40 bis 50° auf die Lösung einwirken zu lassen und dann abzukühlen, wobei immer festes Kochsalz mit der Lösung in Berührung bleiben muss. Wenn man den Versuch im Laboratorium anstellen will, ist es nicht zweckmässig, festes Ammoncarbonat in der Flüssigkeit zu lösen. Das käufliche Ammoncarbonat ist immer unrein und enthält namentlich saures Salz, wodurch ein Theil des Chlornatriums unter Bildung von Salmiak in Natriumbicarbonat verwandelt werden kann; es wäre das eine unliebsame Vermehrung der Salmiakmenge und Verminderung des Kochsalzes. Am richtigsten ist es daher, das Ammoncarbonat in Gasform einzuleiten. Man kann dies erreichen, indem man die Lösung zuerst mit Ammoniak sättigt und dieses durch Einleiten von Kohlensäure in Carbonat verwandelt. Hierbei muss man jedoch Acht geben, dass keine Bicarbonatbildung eintritt. Am einfachsten ist es, das Ammoncarbonat aus einem Gemisch von Salmiak und Calciumcarbonat zu entwickeln und direct in die Lösung einzuleiten; durch diese Darstellung wird es bekanntlich am leichtesten rein erhalten. Der Versuch ist in der Art auszuführen, dass man das Kochsalz in festen Stücken in die Lösung einhängt und dann das Ammoncarbonat einleitet, wobei die Temperatur bis auf 50° steigen kann. Es ist günstig, ziemlich hohe Temperatur einzuhalten, da sich dabei mehr Chlornatrium löst, wodurch bei der Abkühlung nachher eine stärkere Abscheidung von Ammonchlorid erfolgt. Die Erwärmung entsteht durch die Einleitung des Ammoncarbonats von selbst. Wenn der Gehalt an Ammoniumcarbonat so weit gestiegen ist, wie man ihn haben will, unterbricht man die Einleitung und kühlst die Lösung stark ab, wobei dieselbe immer mit eingehängtem Salz in Berührung bleiben muss; es scheidet sich dann der Salmiak in grosser Menge aus. Die Lösung wird von diesem durch Filtration getrennt und, nachdem sie wieder angewärmt ist, mit festem Kochsalz in Be-

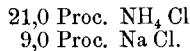
rührung gebracht, sie nimmt dann von diesem noch auf. Das Resultat dieser Behandlung ist, dass man eine Lösung erhält, in welcher sich neben viel Kochsalz nur wenig Salmiak befindet.

Diese Zusammensetzung ist, wie erwähnt, bei gleicher Behandlung immer dieselbe, man mag nun von einer reinen Salmiaklösung ausgehen oder von einer mit Kochsalz gemischten, wie man sie durch Carbonisation beim Ammoniaksodaprocess erhält. Eine Beeinflussung der Zusammensetzung wird nur veranlasst durch den Gehalt an Ammoncarbonat, den man der Lösung gibt. Je mehr von diesem in der Lösung vorhanden ist, je weniger grosse Mengen der anderen Salze bleiben in Lösung. Auf das Mengenverhältniss der beiden Chloride hat die Menge des gelösten Ammoncarbonats weniger Einfluss, doch wird bei steigendem Gehalt desselben immer etwas mehr Salmiak ausgefällt werden.

Bei Anwendung eines Gehalts von 18 Proc. Ammoncarbonat erhielt ich aus reinen oder mit Kochsalz gemischten Salmiaklösungen eine Flüssigkeit von ungefähr folgender Zusammensetzung:



Wird diese Lösung mit Kohlensäure bis zur völligen Erschöpfung behandelt, so erhält man eine starke Fällung von Natriumbicarbonat und eine Lösung, welche ungefähr folgende Zusammensetzung zeigt:



Aus der wechselseitigen Menge des Ammon- und des Natriumchlorids lässt sich genau berechnen, wie viel Natriumbicarbonat ausgeschieden ist, wie ich früher gezeigt habe (Z. 1888 S. 285). Es ergibt sich im vorliegenden Falle, dass 16,5 Proc. Natriumchlorid in Bicarbonat umgewandelt sind. Eine derartige Umsetzung ist genügend, um solche Lösungen im Fabrikbetriebe zu verarbeiten, für gewöhnlich wird bei Anwendung reiner Kochsalzlösungen, die keinen Salmiak enthalten, eine höhere Umsetzung auch nicht erzielt.

Nun wird aber auch in Wirklichkeit die Ausbeute noch höher, wenn nämlich während der Carbonisation die Flüssigkeit mit Kochsalz in Berührung gehalten wird. Es löst sich dann in Verhältniss mit der steigenden Ausfällung des Bicarbonats Salz auf, und wird ebenfalls in Bicarbonat umgewandelt. Ich verweise hier auf meine schon erwähnte Abhandlung in dieser Zeitschrift 1888 S. 287. Durch diese Combination wird bei Verwendung der regenerirten Laugen mindestens

ebenso viel Kochsalz umgesetzt, wie beim gewöhnlichen Verfahren bei Anwendung blosser Kochsalzlösungen.

Es liegt nun auf der Hand, dass der Vorgang der Regenerirung sich immer wiederholen lässt. Eine Störung könnte nur eintreten, wenn durch das verwendete Steinsalz zu viel schwefelsaure Salze in den Betrieb gelangen. Es würde dann vielleicht eine zu starke Anhäufung von schwefelsaurem Ammoniak in der Lösung stattfinden, wodurch natürlich die Regenerirung gestört wird. In einem solchen Falle müsste dann von Zeit zu Zeit mit der Lösung gewechselt werden.

Ich will nun dazu übergehen, die Anwendung des Verfahrens in der Praxis zu beschreiben.

[Schluss folgt.]

## Die Herstellung von Aluminium.

Von

C. Netto.

Obwohl die elektrolytische Darstellung von Legirungen des Aluminiums in den letzten Jahren unleugbare Fortschritte gemacht hat, so ist doch eine lohnende fabrik-mässige Production von reinem, unlegirtem Aluminium trotz mannigfacher Versuche und Anpreisungen bisher nicht gelungen und in Anbetracht der sehr bedeutenden Schwierigkeiten, welche der Lösung dieser Aufgabe im Wege stehen, auch kaum zu erwarten.

Für Darstellung unlegirten, reinen Metalles ist man deshalb immer noch auf das altmodische metallurgische Verfahren angewiesen.

Bis vor Kurzem bediente sich dasselbe als Rohmateriale für die Zersetzung durch metallisches Natrium fast ausschliesslich des Chloraluminiumchlornatriums.

Das Doppelsalz wird erzeugt durch Erhitzen eines innigen Gemisches von Thonerde mit Kohle in Retorten im Chlorstrom und Auffangen des flüchtigen Productes in Vorlagen. Die Fabrication ist somit eine ziemlich umständliche und kostspielige, um so mehr, als die Rücksicht auf das auszubringende Aluminium die Verwendung eisenfreier Thonerde bedingt.

Trotz aller Vorsicht lässt sich ein Eisen- und Siliciumgehalt des Aluminiums von 3 bis 4 Proc. nicht vermeiden, da die verwendeten thönernen Retorten unausbleiblich