

Zeitschrift für angewandte Chemie

34. Jahrgang S. 441–444

Aufsatzeil und Vereinsnachrichten

26. August 1921, Nr. 68

Die Umsetzung von Ammoncarbonat mit Gips.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN.

(Nach Versuchen von Dipl.-Ing. WALTER GELLENDIEN.)

(Mitteilung aus dem Institut für chemische Technologie der Technischen Hochschule, Breslau.)

(Eingeg. 23./6. 1921.)

Der größte Teil des Ammoniaks, welcher für die Landwirtschaft als Düngemittel bestimmt ist, kommt immer noch in der Form des Sulfates in den Handel. Zur Herstellung dieser Ammonsulfatmengen sind ganz gewaltige Mengen an Schwefelsäure erforderlich und bis zu Beginn des Krieges wurde tatsächlich ausnahmslos Schwefelsäure zur Herstellung dieses Salzes verwendet. Man hat jedoch auch schon seit langer Zeit daran gedacht, das Ammonsulfat durch Umsetzung mit anderen Sulfaten zu gewinnen, ein Verfahren, welches namentlich seit Einführung des synthetischen Ammoniaks große Fortschritte gemacht hat.

Man hat versucht, durch Umsetzung mit Ferrosulfat, Aluminiumsulfat und rohem, aus Kaolin bereitetem Alaun¹⁾) Ammonsulfat herzustellen. Bessere Erfolge haben aber erst neuere Verfahren ergeben, die sich auf die Umsetzung von Calciumsulfat mit Ammoncarbonat beziehen. Auch dieser Gedanke ist nicht neu, denn Sander²⁾ teilt mit, daß die Königl. Salmiakfabrik in Nusdorf schon vor 100 Jahren versucht hat, Ammonsulfat als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Salmiak aus Ammoncarbonat und Gips herzustellen. Auch eine Anzahl Patente der letzten Jahre beschäftigen sich mit dieser Umsetzung. Das D.R.P. 299752 der Chem. Ind. A.-G., Dr. Fr. Wolf leitet Kohlensäure in Gaswasser und setzt das so erhaltene Ammoncarbonat mit Gips um; zur Erhöhung der Ausbeute soll dabei fünf Stunden lang im Autoklaven unter Umrühren bei 1,5 bis 2 atm Druck gearbeitet werden; dadurch sollen die Ausbeuten von etwa 85 bis auf 95% heraufgehen. Die Firma Dr. Otto & Co. (D.R.P. 299622) bringt Gaswasser mit einer Gipsaufschämmung zusammen; sie läßt zunächst das vorhandene Carbonat auf den Gips einwirken, treibt durch Kochen das freie Ammoniak heraus und leitet dieses wieder in den Gasstrom der Destillationsanlage zurück zu neuer Sättigung mit Kohlensäure. Da die Löslichkeit des Gipses in Wasser eine sehr beschränkte ist, so muß man annehmen, daß, wenn erst eine gewisse Menge Ammonsulfat gebildet ist, sich ein gewisses Gleichgewicht einstellt und die Umsetzung bei einer verhältnismäßig niedrigen Konzentration an Ammonsulfat stehen bleibt. Verschiedene Vorschläge laufen deshalb darauf hinaus, die Löslichkeit des Gipses zu erhöhen. Hierauf beziehen sich z. B. die D.R.P. 253553 und 270532 der Soc. Ind. des prod. chim. in Cuise-Lamotte. Nach diesen vollzieht sich die Umsetzung von Gips mit kohlensaurem Ammoniak in konzentrierter und selbst in gesättigter Lösung von Ammonsulfat bei jeder Temperatur sehr schnell. Es wird fein gepulverter Gips und Ammoncarbonat vermischt und nur so viel Wasser zugegeben, daß es zur Lösung der entsprechenden Ammonsulfatmenge nicht ausreichen würde; oder man leitet in eine gesättigte Ammonsulfatlösung Ammoniak und Kohlensäure, setzt Gips zu, erhitzt auf 40° und röhrt 5–6 Stunden. Es fällt Ammonsulfat und Calciumcarbonat aus, die nach dem Absetzen getrennt werden. Dr. C. Otto (D.R.P. 299621) sucht die Löslichkeit des Gipses durch Zusatz indifferenter Salze, wie Kochsalz, zu erhöhen. Die Reaktion wird in einer Kolonne ausgeführt, welcher oben ein Gemenge von Gips und Wasser zufließt, während von unten Ammoniak und Kohlensäure eintreten und gleichzeitig Wasserdampf zugeführt wird. Auch einige Patente der Bad. Anilin- u. Sodaefabrik (D.R.P. 300724 und 309975) betreffen die Umsetzung von Gips mit Ammoncarbonat. Hier gelangt Ammoncarbonat zur Verwendung, welches aus synthetischem Ammoniak unter Einleiten von Kohlensäure entstanden ist. Dieses setzt man mit einem Gips um, der bei Temperaturen von 300° und darüber gebrannt ist. Die Filtration des Kalkschlamms soll hierdurch wesentlich erleichtert werden.

Alle diese aus der Literatur bekannten Angaben betreffen immer nur Einzelheiten der technischen Ausführung; über den Reaktionsverlauf und die Vollständigkeit der Umsetzung ist daraus nichts Näheres zu entnehmen. Außerdem handelt es sich beim technischen Prozesse meist um unreine Ausgangsmaterialien: natürlicher Gips und technische Gaswässer. Wir haben deshalb mit reinen Ausgangsmaterialien unter verschiedenen Bedingungen Versuche angestellt, um den Grad der Umsetzung zu ermitteln und gleichzeitig durch theoretische Betrachtungen festgestellt, wie weit eine Vollständigkeit der Umsetzung überhaupt zu erreichen ist.

Theoretisches.

Die Umsetzungsgleichung ist folgende:



Da $CaCO_3$ das unlöslichste der Produkte ist, so ist ohne weiteres klar,

¹⁾ Wagners Jahresber. d. chem. Techn. [1896], S. 337.

²⁾ Chem. Ztg. Bd. 43 [1919], S. 661.

dass die Gleichung das Bestreben haben wird, von links nach rechts zu verlaufen.

Zur Berechnung der Gleichgewichtsbedingungen der Reaktion bei verschiedener Konzentration und Temperatur liegen in der Literatur zwar Konstanten vor, dieselben sind aber für den Gips außerordentlich variabel, da der Gips nicht schlechthin als $CaSO_4$ aufzufassen ist, sondern je nach seiner natürlichen oder technischen Herkunft ein Stoff mit sehr verschiedenem Kristallwassergehalt sein kann, wovon andererseits wieder die verschiedenen großen Löslichkeit im Wasser abhängt.

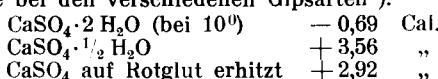
Das technische Ausgangsmaterial ist der natürlich vorkommende kristalline Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Beim Erhitzen bildet sich bekanntlich bei 107° das Halbhydrat $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$. Ein weiterer Umwandlungspunkt liegt bei 130°, wo sich eine anhydrische Form bildet, die Rohland als a-Modifikation bezeichnet. Sie ist noch der Wasser- aufnahme und der Rückverwandlung in das Halbhydrat fähig und stellt sozusagen ein lösliches Anhydrid dar. Bei 525° entsteht eine zweite anhydrische Modifikation, die ebenfalls hydratisationsfähig und löslich ist, aber die Fähigkeit der Härtung wieder besitzt (Estrichgips). Über 600° entsteht dann die dritte anhydrische c-Modifikation, die im allgemeinen dem natürlich vorkommenden Anhydrit entspricht. Die Löslichkeit dieser verschiedenen Entwässerungsstufen ist natürlich eine ganz verschiedene.

Die Löslichkeitsbestimmungen verschiedener Forscher gehen schon für das Dihydrat $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ziemlich stark auseinander, nur so viel wurde übereinstimmend gefunden, daß ein Maximum der Löslichkeit zwischen 30 und 40° liegt. Die Löslichkeit des Dihydrates beträgt nach Hulett und Allen:³⁾

Temp.	Löslichkeit in 100 ccm H_2O
10°	0,1926
18°	0,2016
25°	0,2085
30°	0,2095
35°	0,2105
40°	0,2108
45°	0,2100
55°	0,2080

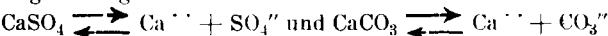
Die Abweichungen der Löslichkeitsbestimmungen verschiedener Forscher erklären sich vielleicht aus der Bildung übersättigter Lösungen, sie hängen offenbar aber auch damit zusammen, daß Gips je nach der Korngröße eine verschiedene Löslichkeit zeigen kann, die nach Ostwald Unterschiede bis zu 20% ergibt. Hulett⁴⁾ fand, daß sich Gipsstückchen von 0,002 mm bei 25° zu 15,33 Millimol im Liter lösen, bei einer Korngröße von 0,0003 mm steigt die Löslichkeit auf 18,2 Millimol; dieser Überschuß fällt aber schließlich aus der Lösung wieder aus, bis diese wieder 15,33 Millimol enthält, wobei sich das Korn wieder auf 0,002 mm in Minimum vergrößert.

Sind so schon die Angaben über die Löslichkeit des Dihydrates mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, so sind die der übrigen Hydratationsstufen noch unsicherer. Auf alle Fälle ist die Löslichkeit des zum Halbhydrat gebrannten Gipses größer und kann nach Marignac⁵⁾ bis zu 1% betragen. Für die verschiedenen Anhydride fehlen Angaben. Aber auch der als unlöslich angesprochene natürliche Anhydrit besitzt in genügend fein verteilt Zustand eine gewisse Löslichkeit. Entsprechend der Löslichkeit ändert sich auch die Lösungswärme bei den verschiedenen Gipsarten⁶⁾.



Dicht oberhalb des Halbhydrates ist ein Maximum vorhanden. Im allgemeinen zeigen alle Stoffe mit negativer Lösungswärme bei steigender Temperatur größere Löslichkeiten, mit positiver Lösungswärme kleinere. Auf $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ trifft das nur beschränkt zu, da das Dihydrat ein Maximum der Löslichkeit aufweist. Bei den übrigen Gipsarten mit positiver Lösungswärme müßte eine Temperatursteigerung den Lösungsgrad herabsetzen.

In der Reaktionsgleichung tritt neben Gips noch $CaCO_3$ als feste Phase auf. Wir haben also zwei feste und eine flüssige Phase. In der über beiden Bodenköpfen stehenden Lösung hat das Produkt der Ionenkonzentration einen bestimmten Wert. Entsprechend den Dissoziationsgleichungen



sind die Löslichkeitsprodukte

$$\begin{aligned} K_1 &= c \cdot c_1 = [Ca] \cdot [SO_4] \\ K_2 &= c \cdot c_2 = [Ca] \cdot [CO_3] \end{aligned}$$

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 1902, Bd. 24, S. 667.

⁴⁾ Z. f. phys. Chem. 1901, Bd. 37, S. 293; 1903, Bd. 42, S. 577.

⁵⁾ Ann. chim. phys. 1874, 1, S. 278.

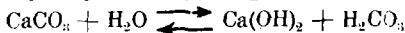
⁶⁾ Nach De Forcrand.

worin K den konstanten Einfluß der festen Phasen zum Ausdruck bringt. Die Ca-Ionenkonzentration ist

$$[Ca] = \frac{K_1}{[SO_4]} \text{ und } [Ca] = \frac{K_2}{[CO_3]}$$

$$\text{Demnach } \frac{[SO_4]}{[CO_3]} = \frac{K_1}{K_2} = K.$$

Es herrscht Gleichgewicht, wenn zwischen den SO_4^{2-} - und CO_3^{2-} -Ionenkonzentrationen ein konstantes Verhältnis eingetreten ist. K kann man aus den bekannten Löslichkeiten berechnen. In der Lösung sind aber nicht ausschließlich freie CO_3^{2-} - und SO_4^{2-} -Ionen vorhanden, sondern daneben finden sich auch noch undissozierte $CaCO_3$ - und $CaSO_4$ -Moleküle. Diese stehen jedesmal bei bestimmten Temperaturen im Gleichgewichtsverhältnis zu den freien Ionen. Der Dissoziationsgrad für $CaSO_4$ -Ionen sei α , für $CaCO_3$ β , dann kommen auf 1 Mol gelöstes $CaSO_4$ ($1-\alpha$) Mol undissozierte Bestandteile und α Mol von jeder Ionenart, auf 1 Mol $CaCO_3$ ($1-\beta$) Mol undissozierte Bestandteile und β Mol jeder Ionenart. Für $CaCO_3$ ist die Dissoziation so gut wie vollständig. Die hydrolytische Spaltung



kann unberücksichtigt bleiben, da es sich nicht um Lösungen in reinem Wasser handelt.

Bezeichnet man die molekulare Löslichkeit für $CaSO_4$ mit Lm_1 , so ist die Konzentration der Ca-Ionen $[Ca] = Lm_1 \cdot \alpha$ und der SO_4^{2-} -Ionen $[SO_4] = Lm_1 \cdot \alpha^2$, das Löslichkeitsprodukt also

$$Lp_1 = [Ca] [SO_4] = Lm_1 \cdot \alpha^2 \cdot \alpha^2.$$

Für $CaCO_3$ ergibt sich auf gleiche Weise

$$Lp_2 = [Ca] [CO_3] = Lm_2 \cdot \alpha^2.$$

Die Konstante K wird also

$$K = \frac{Lp_1}{Lp_2} = \frac{Lm_1 \cdot \alpha^2 \cdot \alpha^2}{Lm_2 \cdot \alpha^2}.$$

Zur Errechnung der Gleichung setzen wir ein:

Löslichkeit des $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ bei 18°	$= 2,016$
molekulare Löslichkeit	$= 2,016$
Dissoziationsgrad bei 18°	$= 136$
Löslichkeit des $CaCO_3$ bei 18°	$= 0,60$
molekulare Löslichkeit	$= 0,0128$
	$= 0,0128$
	$= 100$

Wir erhalten dann:

$$K_{18^\circ} = \frac{(0,60 \cdot 2,016)^2}{(0,0128)^2} = \frac{136}{100} = 0,482 \cdot 10^4.$$

Hieraus läßt sich theoretisch die Ausbeute berechnen. Bezeichnen wir beim Gleichgewichtszustand die SO_4^{2-} -Ionenkonzentration mit x (Mol SO_4^{2-} im Liter), die molekulare CO_3^{2-} -Ionenkonzentration mit y, die Normalität $(\frac{NH_4}{2})_2CO_3$ der Ausgangslösung mit a, so ergibt sich:

$$\frac{x}{y} = K \quad x + y = a.$$

Für die Umsetzung in einer $\frac{n}{4}$ Ammoncarbonatlösung wird dann

$$\begin{aligned} x &= 4820 \quad x + y = \frac{0,25}{2} \\ y &= 0,125 - x \quad \frac{x}{0,125 - x} = 4820 \\ x &= 4820(0,125 - x) \\ 4821x &= 4820 \cdot 0,125 - 602,5 \\ x &= \frac{602,5}{4821} = 0,12497 \text{ Mol } SO_4^{2-} \text{ im Liter.} \end{aligned}$$

0,12497 Mol SO_4^{2-} sind äquivalent $0,12497 \cdot 36 \text{ g } NH_4 = 4,4989 \text{ g}$. Die $\frac{n}{4}$ Lösung enthält $\frac{18}{4} = 4,5 \text{ g } NH_4$ im Liter. Die Ausbeute errechnet sich also theoretisch zu:

$$\frac{4,4989 \cdot 100}{4,5} = 99,97\%$$

Berechnet man in dieser Weise auch für andere Konzentrationen den prozentischen Umsatz, so ergeben sich folgende Zahlen:

$$\begin{array}{cccccc} \frac{1}{4} n & \frac{1}{2} n & \frac{1}{3} n & \frac{2}{3} n & \frac{4}{3} n \\ 99,975\% & 99,976\% & 99,977\% & 99,979\% & 99,980\% \end{array}$$

Die Umsetzung ist also schon in sehr verdünnten Lösungen fast quantitativ. Mit der Konzentration der Ammoncarbonatlösung steigt die Ausbeute an Ammonsulfat an.

Der Einfluß der Temperatur auf das Gleichgewicht läßt sich auch berechnen, das Temperaturgebiet, für welches diese Berechnung aber in Frage kommen könnte, ist dadurch begrenzt, daß Ammoncarbonat schon bei einer Temperatur von $58^\circ C$ in seine Komponenten H_2O , CO_2 und NH_4 zerfällt, wodurch die normalen Bedingungen der Reaktion gestört werden. Da die Löslichkeit des Gipses nach

Hulett und Allen bei $37-38^\circ$ ein Maximum aufweist, so ist vorauszusehen, daß auch die Ausbeuten in der Gegend dieser Temperatur ein Maximum erreichen werden.

Die sonstige Beeinflussung der Konstanten durch die Temperatur läßt sich an der Hand von van't Hoff's Reaktionsisochore feststellen:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}.$$

Q ist die Wärmetönung bei der absoluten Temperatur T, R die Gaskonstante. Durch Umformung erhält man:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$$

oder

$$\frac{\ln K_1}{K_2} = -\frac{Q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$$

und nach Einsetzen der Briggsschen Logarithmen

$$2,303 \lg \frac{K_1}{K_2} = -\frac{Q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$$

Die Lösungswärme des $CaCO_3$ ist bei dessen geringer Löslichkeit kaum messbar und zu vernachlässigen. Die Lösungswärme des $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ist nach de Forcand -690 cal , worin die Dissoziations- und Verdünnungswärme einbegrieffen ist.

Für die Errechnung von K₂ bei 35° setzen wir ein:

$$T_1 = 18 + 273 = 291^\circ$$

$$T_2 = 35 + 273 = 308^\circ$$

$$K_1 = 0,482 \cdot 10^4$$

$$R = 1,985$$

$$K_2 = x.$$

Wir erhalten dann:

$$2,303 \lg \frac{4820}{x} = \frac{690}{1,985} \cdot \frac{308 - 291}{291 \cdot 308} = \frac{690 \cdot 17}{1,985 \cdot 291 \cdot 308}$$

$$\lg \frac{4820}{x} = \frac{0,06593}{2,303}$$

$$\lg 4820 - \lg x = 0,02863$$

$$\lg x = -0,02863 + 3,68305$$

$$\lg x = 3,65442$$

$$x = 4513.$$

Der Wert dieser Konstanten bei 35° weicht von der vorher errechneten in der Größenordnung nur sehr wenig ab, woraus sich ergibt, daß die Temperaturänderung nicht von merklichem Einfluß auf die Umsetzung sein kann.

Rechnet man mit dieser Konstante in der vorher angegebenen Weise den prozentischen Umsatz in einer $\frac{1}{4}$ normalen Ammoncarbonatlösung bei 35° aus, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{x}{y} &= K & x + y &= a \\ 4514x &= 4513 \cdot 0,125 & 564 &= 0,12494 \text{ Mol } SO_4^{2-} \text{ im Liter} \\ 4514 &= 0,12494 \cdot 36 \cdot 100 & 0,12494 &= 99,95\% \\ 4,5 & & & \end{aligned}$$

(Schluß folgt.)

Aus der analytischen Praxis.

Von Dr. F. MUHLERT, Göttingen.

(Eingeg. 4/8. 1921.)

1. Probenehmen und Abpipettieren giftiger oder ätzender Flüssigkeiten.

Es ist zwar am richtigsten, wenn sich der Analytiker sein Handwerkszeug selbst erfindet und zurechtmacht, immerhin dürfte mit der Mitteilung einer bei jahrelanger Handhabung auch in ungeübten Händen bewährter Vorrichtung zum Probenehmen und Abpipettieren giftiger oder ätzender Flüssigkeiten dem einen oder anderen gedient sein.

Zum Probenehmen brauchten wir ein sogenanntes Pulverglas mit weitem Halse von 100, 250 oder 500 ccm Inhalt. Zum Füllen der Pipette daraus setzt man einen doppelt durchbohrten Gummistopfen auf mit folgender Ausrüstung. In die eine, schwächere Durchbohrung wird ein spitzwinklig gebogenes Glasrohr 3 eingeführt mit einem Druckball, in die weitere Durchbohrung kommt ein kurzes Ende Glasrohr 1, welches im Lichten weiter sein muß als die Saugspitze der gebrauchten Pipette, aber erheblich enger als der Bauch derselben. Über das obere Ende des Röhrchens zieht man ein kurzes Ende kräftigen, aber weichen Gummischlauchs 2. Die Pipette läßt sich durch dies Schlauchrohr ohne Mühe und Reibung einführen und wieder herausziehen. Durch leichtes Aufdrücken des Bauches auf den oberen, glatt abgeschnittenen Rand des Gummischlauches (s. Abb.) bewirkt man genügend dichten Abschluß und läßt mit Hilfe des Druckballs die Flüssigkeit in die Pipette aufsteigen, zieht dann die, wie üblich, zugehaltene Pipette etwas hoch, läßt bis zum Strich ablaufen usw. Als Titrerglas benutzten