

sehr bald nach Reaktionsbeginn durch die Ablagerung der aus dem Tetrachlorkohlenstoff entstandenen Kohle oberflächlich verändert, und es ist zwar keine Erklärung, aber immerhin bemerkenswert, daß G. Tammann²⁾ eine besondere physikalische Beschaffenheit der aus Tetrachlorkohlenstoff abgeschiedenen festen Kohle gefunden hat. Während die Dichte der amorphen Kohle sonst höchstens 1,8 beträgt, hat die aus Tetrachlorkohlenstoff abgeschiedene Kohle die abnorme Dichte von 2,3 bis 2,5. Das verschieden starke Versagen des Katalysators bei den verschiedenen hohen Temperaturen ist vielleicht dahin zu deuten, daß die aktive Oberfläche durch die Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff- und Chlormolekülen unwirksam gemacht wird, und daß diese Adsorption bei hohen Temperaturen schwächer ist.

Zum Schluß noch ein Wort zu den als Nebenprodukten der Zersetzung auch diesmal wieder auftretenden

²⁾ G. Tammann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 115, 145 [1921].

festen Chlorkohlenstoffverbindungen, die sich in der kleinen Kondensationskugel absetzen. Ihre Menge war wieder so gering, daß sie für die Frage der Gleichgewichtseinstellung völlig belanglos ist. Es handelte sich sicher nicht um einen chemisch einheitlichen Körper. Nach dem Umkristallisieren verloren sie den anfänglich recht starken Camphergeruch und zeigten einen Schmelzpunkt von 220°, der dem des Hexachlorbenzols naheliegt.

Zusammenfassung.

Tetrachlorkohlenstoff wurde durch Überleiten über aktive Kohle zwischen 400° und 580° zersetzt. Die auf unendlich langsame Strömungsgeschwindigkeit extrapolierten Endwerte der Zersetzung bleiben bei den tieferen Temperaturen wesentlich hinter der Gleichgewichtslage zurück, wie sie sich aus der Bildungswärme des Tetrachlorkohlenstoffs nach der Nernstischen Näherungsformel berechnet. Bei den höheren Temperaturen nähert sich die beobachtete Zersetzung dem theoretischen Wert, ohne ihn indes jemals vollständig zu erreichen.

[A. 48.]

Über den Umsatz von Ammoniumcarbonat mit alkoholischen Kaliumchloridlösungen.

Von Dr. ALFRED STERN,

Institut für Chemische Technik, Technische Hochschule Karlsruhe in Baden.

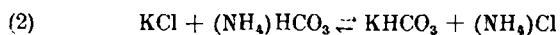
(Eingeg. 12. Februar 1930.)

Die Darstellung von Soda geschieht heute fast ausschließlich nach dem Ammoniaksodaprozeß. Bei der Grundreaktion dieses Verfahrens

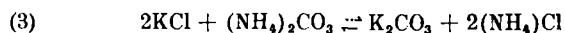


handelt es sich um ein Gleichgewicht, dessen endgültige Einstellung von den Löslichkeitsverhältnissen der vier Salze abhängt. Die Löslichkeit der Salze wird durch Änderung der Temperatur und der Mengenverhältnisse beeinflußt. Durch zahlreiche Versuche ist gezeigt worden, daß die beste Umsetzungstemperatur +30° ist. Der Einfluß der Temperatur ist so beträchtlich, daß eine Änderung um 10° die Ausbeute an Natriumbicarbonat schon sehr stark verringert.

Diese Grundreaktion des Solvayprozesses läßt sich bekanntlich nicht auf die Darstellung von Pottasche übertragen, da die Löslichkeitsverhältnisse hierfür sehr ungünstig liegen. In dem System



bzw. in dem System



verlaufen die Reaktionen stets von rechts nach links, d. h. bei der Einwirkung von Kaliumchlorid auf Ammoniumbicarbonat oder Ammoniumcarbonat erhält man praktisch nie Kaliumbicarbonat oder Kaliumcarbonat. Der Gedanke einer Übertragung des Solvayverfahrens auf die Erzeugung von Pottasche ist also nicht ausführbar, wenn man als Lösungsmittel Wasser anwendet. Ich habe mir deshalb die Aufgabe gestellt, ein Lösungsmittel für die vier Salze zu finden, das die Übertragung des Ammoniaksodaprozesses auf die Erzeugung von Pottasche zuläßt, d. h. gestattet, die oben erwähnte Reaktion von links nach rechts verlaufen zu lassen. Es gelingt das in Alkohol, allerdings unter Verwendung sehr großer Flüssigkeitsmengen.

Auf den ersten Blick scheint ein Umsatz zwar nicht möglich zu sein, denn es ist bekannt, daß sowohl $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ als auch $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ durch Alkohol zersetzt werden. Die Zersetzung des Ammoniumbicarbonates geht in der Tat sehr rasch vor sich, das Ammonium-

carbonat ist aber so beständig, daß die Reaktion bei Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel doch durchführbar ist. Die Reaktion wurde deshalb in alkoholischen Lösungen verschiedener Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Mengenverhältnisse der aufeinander einwirkenden Salze, die bei der Reaktion sicher eine ebenso große Rolle spielen werden, wie beim Ammoniakprozeß wurden zunächst nicht verändert. Ich arbeitete mit den der Gleichung zugrunde liegenden Mengenverhältnissen. Über Versuche bei veränderten Mengenverhältnissen wird später berichtet werden. Das Material bestand in Kaliumchlorid p. A., sowie Ammoniumcarbonat p. A. und in Alkohol. Die Apparatur (Abb. 1) gestattet, das bei den verschiedenen Temperaturen ausgefallene Salzgemisch durch ein Filter abzuholen, das dieselbe Temperatur wie das Gemisch besitzt. A stellt das Reaktionsgefäß dar, das an seinem Boden mit einem eingeschliffenen Stöpsel versehen ist.

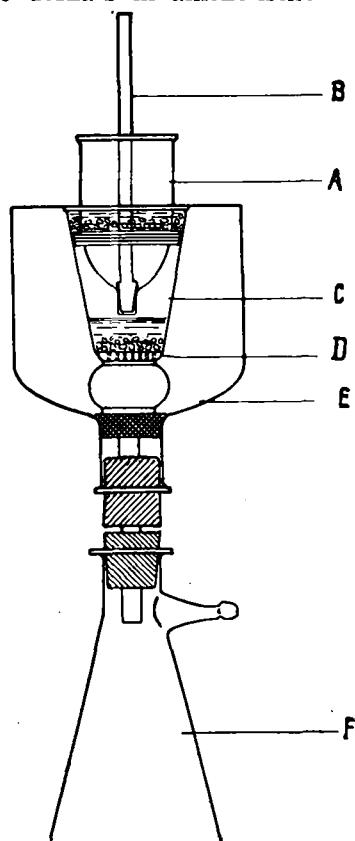


Abb. 1.

Es steckt, durch einen Gummiring abgeschlossen, in dem Trichter C, der bei D eine eingeschliffene, abnehmbare Filterplatte trägt und, durch Gummistopfen abgeschlossen, in die Saugflasche F mündet. Durch Einbringen von Eis und Wasser, bzw. Eis und Kochsalz in die abgesprengte Flasche E kann die Filtervorrichtung auf die Temperatur des Reaktionsgemisches gebracht werden.

Das Gleichgewicht wurde von $+20^\circ$ bis -10° mit 40–90%igem Alkohol als Lösungsmittel untersucht. $\frac{1}{10}$ Mol. Kaliumchlorid und $\frac{1}{20}$ Mol. Ammoniumcarbonat wurden in dem Reaktionsgefäß in 40 cm³ destilliertem Wasser gelöst, so daß eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung entstand. Hierzu wurde die berechnete Menge absoluten Alkohols gegeben und das Gemisch

Kaliumgehalt nach der Perchlormethode bestimmt. Aus den so erhaltenen Ergebnissen wurde die Ausbeute an Pottasche, an Kaliumchlorid, sowie die Gesamtausbeute berechnet.

Unterhalb eines 50%igen Alkohols fiel kein Salz aus. Die Maximalausbeute an Pottasche liegt hier bei einer Alkoholkonzentration von 80% (siehe Abb. 2).

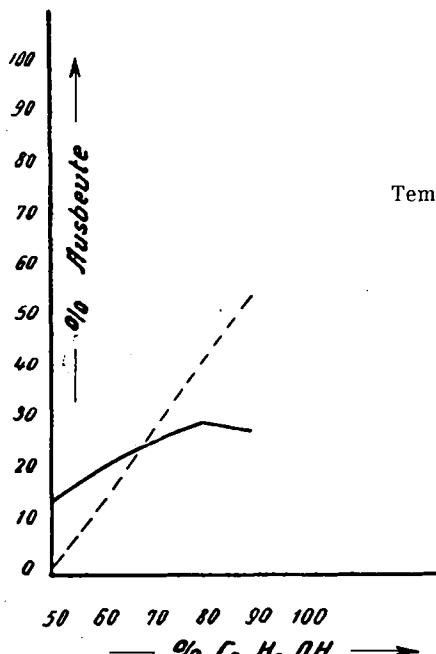


Abb. 2.

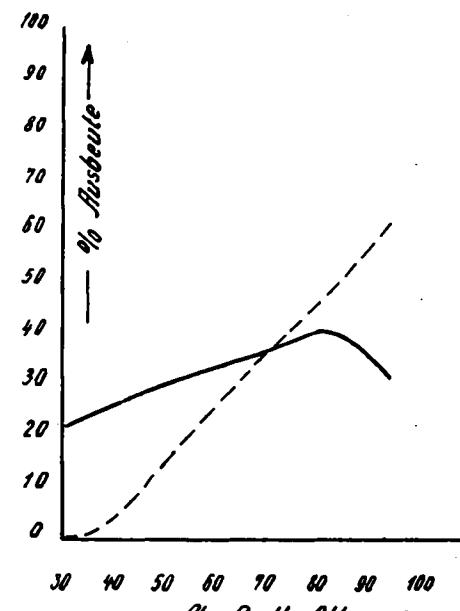
Temperatur $+20^\circ$.Temperatur $+5^\circ$.

Abb. 4.

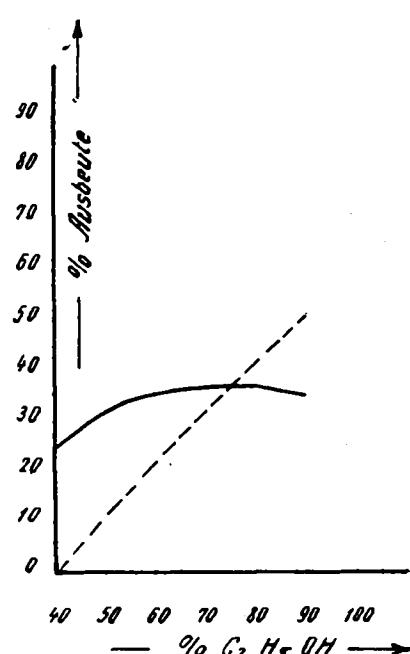


Abb. 3.

Temperatur $+10^\circ$.

— Ausbeute an K_2CO_3
- - - - Ausbeute an KCl

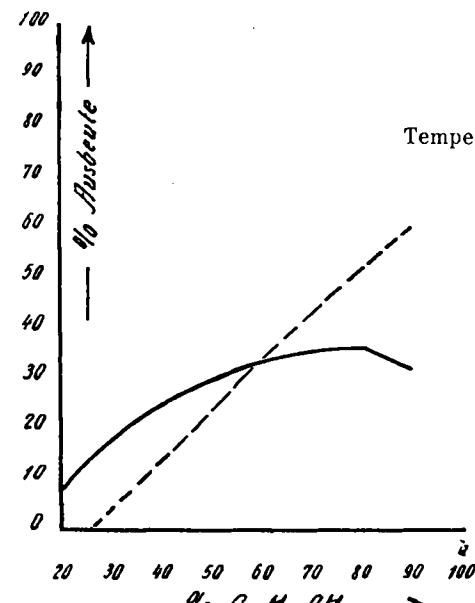


Abb. 5.

Temperatur $\pm 0^\circ$.

durch Zusatz von festem Kohlendioxyd auf die gewünschte Temperatur gebracht. Es lag also stets eine an Kohlensäure gesättigte Lösung vor. Nachdem die Temperatur 5 Minuten konstant gehalten worden war, wurde nach dem Herausnehmen des Stöpsels durch das gekühlte Filter abgesaugt. Das etwa im Reaktionsgefäß zurückbleibende Salz wurde mit dem entsprechend abgekühlten Filtrat herausgespült. Der Rückstand wurde getrocknet, gewogen und analysiert. Der Chlorgehalt wurde nach Volhard, der CO₂-Gehalt wurde durch Titration mit n-Schwefelsäure (Methylorange), der

Unterhalb eines 40%igen Alkohols fiel kein Salz aus. Die Maximalausbeute an Pottasche liegt hier bei einem Alkohol von 80% (siehe Abb. 3).

Unterhalb eines 30%igen Alkohols fiel kein Salz mehr aus. Die Maximalausbeute an Pottasche liegt hier bei einem Alkohol von 85% (siehe Abb. 4).

Unterhalb eines 20%igen Alkohols fiel kein Salz mehr aus. Die Maximalausbeute an Pottasche liegt hier bei einem Alkohol von 85% (siehe Abb. 5).

Die Maximalausbeute an Pottasche liegt hier bei einem Alkohol von 85% (siehe Abb. 6). Die Kurve ließ

sich nicht weiter nach unten verfolgen, da bei einem 50%igem Alkohol Lösungsmittel ausfriert. Saugt man das Salzgemisch trotzdem ab, so ist ihm Eis beigemischt. Beim Trocknen des Gemisches bedingt aber das hierdurch vorhandene Wasser eine teilweise Umkehr der Reaktion, denn die vier Salze liegen so in wässriger Lösung vor.

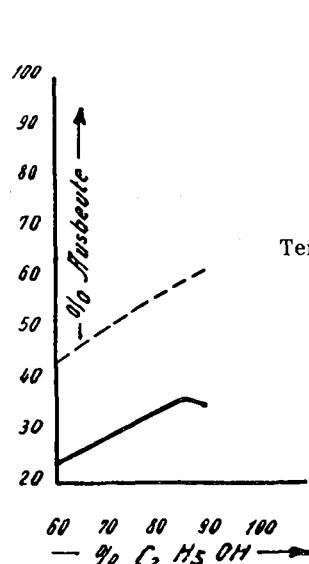
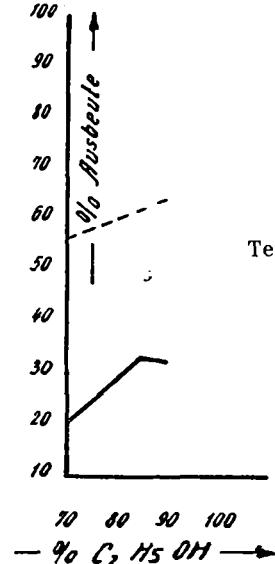


Abb. 6.



Temperatur — 10°.

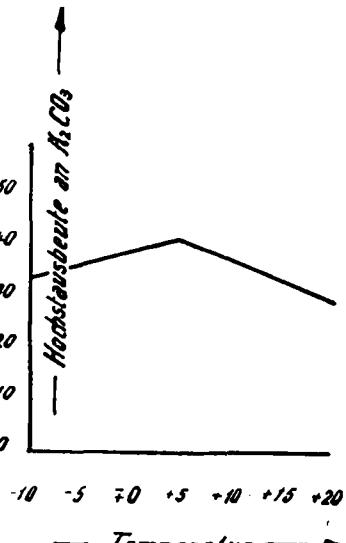


Abb. 8.

Die Maximalausbeute an Pottasche liegt hier bei einem Alkohol von 85% (siehe Abb. 7). Die Kurve ließ sich aus den unter Abb. 6 angeführten Gründen nicht weiter verfolgen.

In der Abb. 8 sind die Maximalausbeuten an Pottasche bei den verschiedenen Temperaturen eingetragen.

Das Maximum der Ausbeute an Pottasche liegt also bei +5° und bei einem Alkohol von 85%. Die Versuchs-

fehler betragen etwa 3%, was auf geringe Zersetzung des Ammoniumcarbonates in alkoholischen Lösungen zurückzuführen ist. In den Abbildungen sind die Mittelwerte von zwei Parallelversuchen eingetragen.

Es zeigt sich also, daß stets ein Salzgemisch aus Pottasche und Kaliumchlorid ausfällt. Kaustiziert man

die Pottasche und dampft die Lösung ein, so kann man bekanntlich Ätzkali erzeugen und so das mitausgefallene Kaliumchlorid zurückgewinnen. Um die Höchstausbeute an Pottasche zu erhalten, muß, genau wie beim Ammoniaksodaprozeß, die Temperatur scharf eingehalten werden, denn auch bei Pottasche beeinträchtigt eine Veränderung der Temperatur um 10° die Ausbeute sehr stark. [A. 26.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Society of Chemical Industry.

Chemical Engineering Group.

London, 11. April 1930.

Vorsitzender: H. Talbot.

Alan W. Attwooll: „Die Grundlagen der Herstellung von Asphalt.“

Nach den Definitionen der British Engineering Standards Association unterscheidet man: a) Bitumen, Mischungen von natürlichen und pyrogenen Kohlenwasserstoffen und ihrer metallischen Derivate, die gasförmig, flüssig, viscos oder fest sein können, aber vollständig in Schwefelkohlenstoff löslich sein müssen. b) Asphalt-Bitumen, natürliche oder natürlich vorkommende Bitumina oder Bitumen, die aus natürlichen Kohlenwasserstoffen oder Derivaten natürlicher Kohlenwasserstoffe durch Destillation oder Oxydation oder Cracken erhalten werden. Sie sind fest oder viscos und enthalten eine geringe Menge flüchtiger Produkte mit charakteristischen agglomerierenden Eigenschaften. Das Produkt ist zum größten Teil in Schwefelkohlenstoff löslich. c) Asphalt, natürliche oder mechanische Mischungen, in denen Asphaltbitumen neben inerten mineralischen Stoffen enthalten ist. Diese letzte Definition ist sehr weit und umfaßt verschiedene Arten des Materials, die dann durch entsprechende Vorsilben vor dem Wort Asphalt unterschieden werden. In der Hauptsache unterscheidet man Steinasphalt und Mastikasphalt, von denen der letztere säurefest ist. Steinasphalt ist ein Naturprodukt, ein Felsgestein, das auf natürlichem Wege mit Bitumen imprägniert ist. Die Lager von Steinasphalt findet man in Kuba, im asiatischen Russland, in Frankreich, Italien und der Schweiz. Die beste Form für

Straßenpflasterung enthält 10 bis 11% in Schwefelkohlenstoff lösliches Bitumen und ist so mit kohlenstoffhaltigem Kalkstein imprägniert, daß die Oberfläche vollkommen homogen erscheint. Der Wert des Steinasphalts liegt mehr in der Art der natürlichen Imprägnierung des Kalkstein als in der Beständigkeit des Bitumens. Verwendung für Fußbodenbelag in Fabriken und Betrieben ist unmöglich; der Kalk ist nicht gegen chemische Korrosionen widerstandsfähig. Beim Mastikasphalt erfolgt die Mischung von Bitumen und Mineralsubstanz durch Menschenhand. Der Bitumengehalt ist im Mastikasphalt viel größer als im Steinasphalt. Man kann das Produkt den Anforderungen anpassen, die an einen Baustoff für die chemische Industrie gestellt werden müssen. Das Produkt kann leicht um jede Säule, jede Maschine gelegt werden. Es kann bei Gullis oder offenen Abflußröhren verwendet werden, kurz, überall, wo man ein wasserfestes, gegen Abnutzung beständiges Oberflächenmaterial braucht. Vortr. erörtert die wichtigsten Untersuchungen, die Bestimmung des Schmelzpunktes, die Zähigkeitsprüfung, die Durchdringungsprobe, um dann auf die Verwendung des Mastikaspalts einzugehen. Hier ist insbesondere der säurefeste Asphalt von Bedeutung, für den die gleichen Gesichtspunkte gelten wie für die übrigen Asphalte, nur besteht der Zuschlagsstoff aus kieselhaltigen Stoffen. Zwei Mastikaspalte, von denen der eine mit Kalk-, der andere mit Kieselsäurezuschlag versehen ist, zeigen eine ganz verschiedene Textur, da bei Kalkstein die Oberflächen viel fester miteinander vereinigt sind als bei dem Silicatzuschlag, infolge seiner kubischen Struktur. Man muß deshalb bei den säurefesten Asphalten den Feinheitsgrad höher wählen. Mit Erfolg sind säurefeste Asphalte angewandt worden für Fußbekleidungen von Batterieräumen, von Spinnräumen in der Kunstseidenindustrie, für die Auskleidung von Tanks in der Edelmetallraffinerie, für die Auskleidung von Beiztanks in Galvanisierwerken, für die Aus-