

## Über Ätznatron- und Sodagewinnung aus Natriumbisulfat.

Von E. BERL, R. DEFRIIS und W. VON BOLTENSTERN.

(Eingeg. 29./9. 1921.)

## I. Allgemeiner Teil.

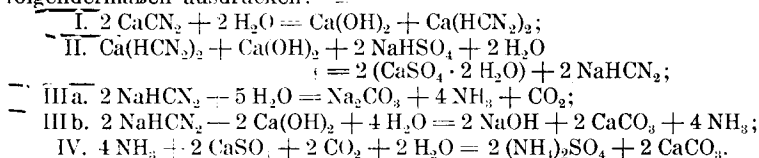
Bei der Herstellung von Salpetersäure aus Natriumnitrat und Schwefelsäure fällt Bisulfat an. Da man in der Technik sich bemüht, mit möglichst wenig Schwefelsäure auszukommen, entspricht in gut geleiteten Fabriken das anfallende technische Bisulfat, das auf die Formel  $\text{NaHSO}_4$  berechnet, 40,84% freie Schwefelsäure enthalten müßte, einem Gemisch von Neutralsulfat und Natriumbisulfat mit einem Schwefelsäuregehalt von 31–35%. Solange die Salpetersäureherstellung fast ausschließlich durch Zerlegung des Natriumnitrats geschah, bildete Natriumbisulfat ein Abfallprodukt, dessen Beseitigung, besonders zu einer gewissen Zeit des Krieges, Schwierigkeiten bereitete. Der Anfall von Bisulfat hat sich, seitdem das Problem der Hochkonzentration von Salpetersäure technisch gelöst ist, außerordentlich vermindert, so daß in allen Ländern, in welchen hochkonzentrierte Salpetersäure aus verdünnter, hauptsächlich der Ammoniakverbrennung entstammender Salpetersäure, erzeugt wird, Natriumbisulfat heute ein recht gesuchter Stoff geworden ist.

Die Verwendungsfähigkeit des Natriumbisulfats ist eine vielseitige. Bekannt ist seine Verwertung zur Herstellung von Salzsäure durch Umsetzung mit Kochsalz in den Mannheimer Sulfatöfen. Während des Krieges wurde an vielen Stellen die Reduktion des Schwefelsäureanteils des Bisulfats mit Braunkohle oder Sägemehl (Verfahren der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron, D.R.P. 263120) zu schwefliger Säure gemäß  $2\text{NaHSO}_4 + \text{C} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{CO}$  ausgeführt, welche für die Erzeugung von Calciumbisulfatlauge für die Zellstoffindustrie verwendet wurde. Nach Mosciecki (Chem. Zentralbl. 1920, IV, 430) wird ähnlich, wie es schon Hartmann und Benker (D.R.P. 204353 und 204703) vorgeschlagen hatten, 1 Teil Bisulfat mit 4 Teilen wasserfreiem Neutralsulfat in Zementdrehöfen mit Generatorgasfeuerung direkt erhitzt. Die freie Schwefelsäure wird ausgetrieben und als 66° Be-Schwefelsäure gewonnen, während das übrigbleibende Neutralsulfat in handelsüblicher Form anfällt. Eine wesentliche Verwendung des Bisulfats findet in der Viskoseindustrie zur Fällung des Viskosefadens nach dem D.R.P. 187947 von Max Müller statt.

Eine Reihe von weiteren Verwendungsarten wurde vorgeschlagen, in der Hauptsache solche, bei denen die freie Schwefelsäure des Bisulfats zur Verwertung gelangte (vgl. norweg. Pat. 31040–31042, Chem. Ztg., Chem. Techn. Übers. 44, 307; 1920). Es wurde in die Ammoniakgewinnung eingeführt, und das Ammoniakgas der Kokereien in Form von Natriumammonsulfat mit seiner Hilfe gewonnen. Weitgehende Verwendung fand es in den Drahtziehereien, Verzinkereien, Textilindustrie, Färbereien u. dgl. Auch wurden Rohphosphate mit Bisulfat (vgl. Neumann, Zeitschr. f. angew. Chem. 33, 74; 1920), allerdings mit geringem technischen Erfolge, aufgeschlossen. Verfahren, Bisulfat mit Wasser in Neutralsulfat und freie Schwefelsäure zu spalten (Amer. Pat. 484546 von 1892) haben technische Bedeutung deswegen nicht erlangt, weil nur in sehr verdünnten Lösungen ein einigermaßen brauchbares Neutralsulfat entsteht, während bei konzentrierten stärkeren Lösungen sich immer stärker saure Sulfate abscheiden.

## II. Spezieller Teil.

In nachfolgendem werden Versuche beschrieben, wonach<sup>1)</sup> nach von Berl angegebenen Verfahren<sup>2)</sup> Natriumbisulfat durch Umsetzung mit Kalkstickstoff in Soda oder Ätznatron umgewandelt werden kann, während die Schwefelsäure des Bisulfats primär als Gips resultiert, der in bekannter Weise zur Bindung des Kalkstickstoffammoniaks als Ammonsulfat verwendet werden kann. Durch Gleichungen läßt sich der Reaktionsverlauf für die Umsetzung von Bisulfat mit Kalkstickstoff folgendermaßen ausdrücken:



<sup>1)</sup> Die ersten Untersuchungen über diesen Gegenstand sind von uns im Jahre 1917 ausgeführt worden, demnach unabhängig und lange vor der Publikation der D.R.P. 302535, 303316 und 307011 von Hene und van Haaren (ausgegeben am 25. IX. 1919 und 22. I. 1921). Hene und van Haaren erzeugen durch Umsatz von Kalkstickstoff mit Alkalisulfaten ebenfalls Monoalkalicyanamide und zersetzen diese unter Gewinnung von Alkalicarbonaten mit Wasser bei Temperaturen, vorteilhaft über 170°. Der Unterschied besteht demnach in der Anwendung von Bisulfat gegenüber Neutralsulfat und der Gewinnung von Ätznatron statt Alkalicarbonat.

Zunächst wird (nach I) Kalkstickstoff mit Wasser in saures Calciumcyanamid und Calciumhydroxyd umgesetzt. Diese Reaktionsprodukte werden mit Natriumbisulfat in saures Natriumcyanamid und Gips verwandelt (II). Durch direktes Verkochen kann aus diesem sauren Natriumcyanamid Soda und Ammoniak gewonnen werden (IIIa). Verkocht man jedoch unter Kalkzusatz (der nach Gleichung I beim Verfahren selbst gewonnen werden kann, unter Ersatz des  $\text{Ca(OH)}_2$  von Gleichung II durch  $\text{CaCO}_3$ ), so erhält man Ätznatron und Ammoniak (IIIb). Der bei der Umsetzung mit Bisulfat gebildete Gips läßt sich in bekannter Weise mit dem Ammoniak zu Ammonsulfat umsetzen (vgl. IV). Man wird in der Praxis zweckmäßig auf das hochwertige Ätznatron arbeiten, da man bei der angegebenen Umsetzungsweise durch die Ammoniakabtrennung die Kaustifizierung der Soda sozusagen kostenlos bekommt.

Die Umsetzung von Bisulfat mit Kalkstickstoff in Verbindung mit der Kalkstickstoffherzeugung läßt sich durch folgendes Schema darstellen (vgl. Fig. 1).

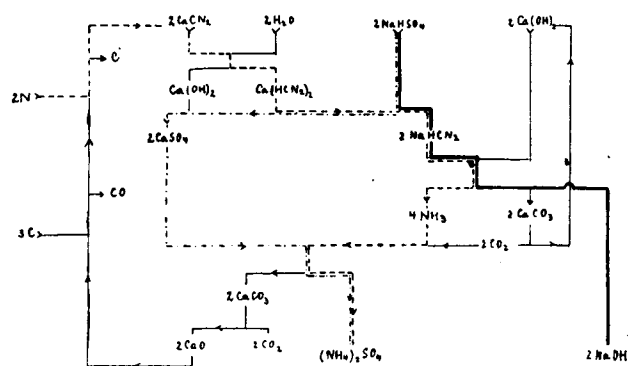


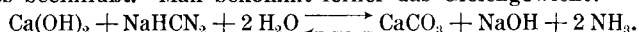
Fig. 1.

Man erkennt aus dem Schema, wie das Natrium des Bisulfats über das saure Natriumcyanamid ( $\text{NaHCN}_2$ ) in Ätznatron verwandelt wird; wie das Sulfat-Ion des Bisulfats über Calciumsulfat an Ammonium gebunden wird. Andererseits läßt sich der Weg des atmosphärischen Stickstoffs zum Ammoniak und Ammonsulfat verfolgen. Schließlich ist noch der doppelte Kreislauf des Kalkes und der Weg des Kohlenstoffs ersichtlich. Als Abfallprodukte entstehen demnach bei idealer Prozeßführung lediglich Kohlensäure und graphitischer Kohlenstoff von der Kalkstickstoffherzeugung. Dieser Kohlenstoff, der zusammen mit dem Gips vor dem Kaustifizierungsprozeß von der Lauge abgetrennt wird, findet in der Technik Verwendung zum Elementebau (D.R.P. 297412, Griesheim-Elektron) und für die Herstellung von Elektroden (Chem. Ztg. 43, 883; 1919).

Man kann das durch Zerlegung des sauren Natriumcyanamids entstehende Ammoniak auch zu Stickoxyd verbrennen, und zwar ist es hierzu besonders geeignet, da es sehr rein ist, im Gegensatz zu dem aus Kalkstickstoff direkt hergestellten Ammoniak, das durch Phosphor-, Silicium-, Schwefel- und andere Verbindungen verunreinigt ist und deshalb einer besonderen Reinigung bedarf, besonders wenn Platin bei der Verbrennung als Kontakt dient.

Das Problem der Prozeßführung geht also dahin, einmal möglichst vollständige Überführung des Stickstoffs aus dem Kalkstickstoff in Ammoniak oder Ammonsulfat, dann ein möglichst quantitatives Ausbringen des Natriums aus dem Bisulfat als Ätznatron oder Soda zu erreichen.

Die Kaustifizierung von Alkalisulfat mit Ätzkalk, die sowohl praktisch wie theoretisch schon vielfach erörtert wurde (vgl. Lunge, Sodaindustrie III, 217; 1909; Herold, Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 417; 1905 und Neumann und Karwat, ebenda 27, 114; 1921) führt bekanntlich zu technisch nicht verwertbaren Resultaten, da der Unterschied der Löslichkeit von  $\text{Ca(OH)}_2$  und  $\text{CaSO}_4$  zu gering ist. In vorliegendem Falle handelt es sich prinzipiell um dasselbe Problem. Durch den Umweg über das saure Calciumcyanamid wird erreicht, daß das Sulfat-Ion, das nach Gleichung II ursprünglich an das Natrium gebunden ist, durch die Gruppe des Cyanamids ersetzt ist. Dadurch werden die Löslichkeitsverhältnisse im Sinne eines günstigen Umsatzes beeinflusst. Man bekommt ferner das Gleichgewicht:



Hier wirken die gleichen Löslichkeitsverhältnisse im Sinne der Bildung von NaOH wie bei der normalen Kaustifizierung von Ätznatron (vgl. Lunge, Sodaindustrie II, 686; 1909; Bodländer und Lucas, Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 186; 1905 und Zeitschr. f. angew. Chem. 18, 1137; 1905; Le Blanc und Nowotny, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 51, 181; 1906; Walter, Ann. 351, 87; 1907), wobei durch die Entfernung des Ammoniaks durch Abblasen eine in der gewollten Richtung günstige Verschiebung des Gleichgewichtes resultiert.

## III. Analytische Methoden.

A. Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Kalkstickstoff und in den Laugen wurde durchweg nach der Methode von Kjeldahl mit Paraffinzusatz durchgeführt.

B. Das Calcium im Kalkstickstoff wurde nach zwei verschiedenen Methoden quantitativ bestimmt.

1. Durch Lösen des Kalkstickstoffs in Salzsäure, Abfiltrieren und Ausfällen des Kalkes mit Ammonoxalat. Das gebildete Calciumoxalat wurde titrimetrisch mit Permanganat bestimmt.

2. Der Kalkstickstoff wurde in einer Platinschale verascht, der Rückstand in einer gemessenen überschüssigen Menge Normalsalzsäure gelöst und der Überschuß der Salzsäure mit Normalnatronlauge zurücktitriert.

Eine weitere Methode, bei der Kalkstickstoff mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, mit Salpetersäure oxydiert und nochmals mit Schwefelsäure abgeraucht wurde, ergab keine zuverlässigen Resultate, weil die Verunreinigungen im Kalkstickstoff nach dieser Methode als Gips mitgewogen wurden:

Methode	% Ca
1.	43,22
2.	43,55
3.	46,11

C. Der Ätzkalk im Kalkstickstoffschlamm wurde folgendermaßen bestimmt: Nach der Extraktion des Kalkstickstoffs mit Wasser wurde der Schlamm in Normalsalzsäure gelöst und wie unter B 2 beschrieben, weiterbehandelt.

D. Das als Calciumcyanamid in Lösung gegangene Calcium wurde aus dem Stickstoffgehalt der Calciumcyanamidlaugen berechnet. Es ergab sich in Prozenten berechnet:

Schlammextrakt	32,60,
Ca in Lösung aus $\text{Ca}(\text{HCN})_2$ berechnet	11,97,
Gesamt-Ca	44,57,
Gesamt-Ca im unzersetzten Kalkstickstoff	44,90.

E. Die titrimetrische Bestimmung des sauren Calciumcyanamids mit Säure und Phenolphthalein als Indikator ergab in wässriger Lösung zu hohe, in alkoholischer Lösung zu niedere Werte im Vergleich zur Kjeldahlbestimmung. Immerhin läßt sich diese Titration, da sie relative Vergleichswerte ergibt, heranziehen zur Bestimmung des Umsatzes des sauren Calciumcyanamids.

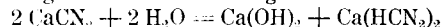
F. Der Sulfidgehalt der Laugen wirkte bei den Titrationen häufig störend. Durch Titration mit Jod wurde der Schwefelgehalt der in Lösung gegangenen Schwefelverbindungen zu durchschnittlich 0,3% S, bezogen auf die angewandte Kalkstickstoffmenge, ermittelt. Die Bestimmung des Gesamtschwefels im Kalkstickstoff geschah entweder nach der Methode von Eschka oder durch Behandeln des Kalkstickstoffs mit Salzsäure, Oxydation mit Chlorkalk und Bestimmung als Bariumsulfat. Beide Methoden ergaben übereinstimmend einen durchschnittlichen Gesamtschwefelgehalt im Kalkstickstoff von 0,5% S. Durch diese Schwefelverbindungen, von denen etwa 60% sich als Sulfid-schwefel in den Soda- oder Ätznatronlaugen vorfindet, wird die Ausbeute an Soda und Ätznatron herabgedrückt, und die Reinheit des gewonnenen Produktes etwas beeinträchtigt.

G. Das verwendete Bisulfat wurde in der üblichen Weise analysiert, d. h. die freie Säure wurde durch Titration mit Natronlauge ermittelt, das Natrium nach Entfernung der Verunreinigungen und der vorhandenen Spuren von Eisen als Natriumsulfat bestimmt.

## IV. Thermochemische Bestimmungen.

Die Ermittlung der Wärmetönung bei der Umsetzung von technischem Kalkstickstoff mit Wasser und mit Bisulfat wurde in einem Weinholdgefäß mit einem Beckmannthermometer ausgeführt.

Die Umsetzung nach der Gleichung:



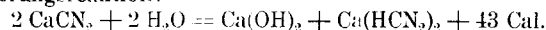
ist mit einer Wärmeentwicklung von + 111 Cal. für 1 kg Kalkstickstoff verbunden. Bemerkenswert ist, daß die Wärmeentwicklung durch 3—4 Stunden anhält. Ursache hiervon ist der Umstand, daß der freie Ätzkalk im Kalkstickstoff (etwa ein Viertel des Gesamtkalks) totgebrannt ist und deshalb nur sehr langsam ablöscht (Fig. 2).

Versuche mit künstlich totgebranntem Kalk haben dies bestätigt. Dieser benötigt ebenfalls 2½—3 Stunden zum vollständigen Ablöschen (Fig. 3).

Die ermittelten positiven Wärmetönungen betragen für je 1 kg:

$\text{CaO} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$	+ 270 Cal.
$\text{Ca}(\text{HCN})_2 + 0,8 \text{ kg NaHSO}_4$	+ 93 "
+ 1,0 "	+ 116 "
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1,0 "$	+ 109,5 "
$\text{CaCN}_2 + 0,8 "$	+ 204 "

Nimmt man ungefähr 25% freien Ätzkalk im Kalkstickstoff an, so gehen pro 1 kg Kalkstickstoff beim Anrühren mit Wasser + 68 Cal. auf Rechnung des Ablöschens vom Ätzkalk, und es verbleiben für die Hydratisierungsreaktion:



Bei der weiteren Umsetzung mit Bisulfat, die für aus 1 kg Kalkstickstoff entstandenem sauren Calciumcyanamid (ätzkalkfrei) mit 800 g

Bisulfat + 93 Cal. ergibt, gehen für die Neutralisationswärme des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $0,8 \cdot 109,5 = + 88 \text{ Cal.}$  in Rechnung, so daß für die Umwandlung von  $\text{Ca}(\text{HCN})_2 \rightarrow 2 \text{NaHCN}_2 + 5 \text{ Cal.}$  übrigbleiben.

Aus den angegebenen thermischen Daten geht der exotherme Charakter der Einzelreaktionen hervor. Für die technische Durch-

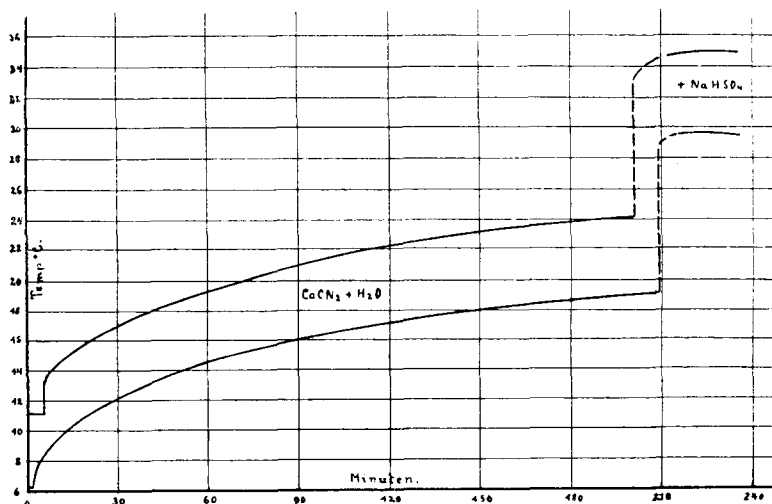


Fig. 2.

führung der Umsatzreaktion ergibt sich die auch durch die Versuchsergebnisse erhärtete Forderung einer guten Kühlung, hauptsächlich auch deshalb, weil bei höheren Temperaturen, besonders bei Gegenwart von Ätzkalk, die Cyanamidlaugen leicht unter Bildung von Di-

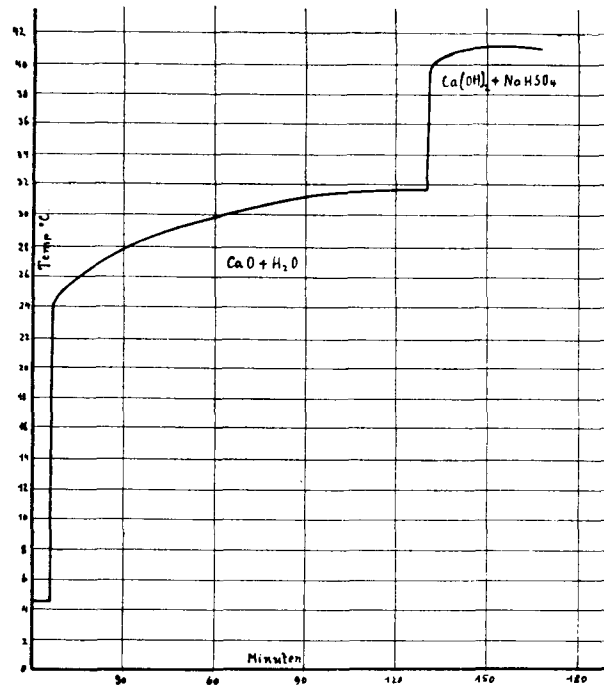


Fig. 3.

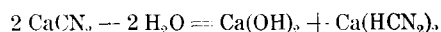
cyanamid zersetzt werden. Dadurch ergibt sich infolge der Nichtbildung des sauren Natriumcyanamids eine Minderausbeute an Soda oder Ätznatron, während sich die Ammoniakausbeute beim Verkochen durch die fast quantitative Zersetzung des gebildeten Dicyanamids nicht vermindert.

## V. Versuche über den Stickstoff- und Natriumumsatz.

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen über den Stickstoff- und Natriumumsatz wurde folgende Arbeitsweise eingeschlagen. Der feinst gepulverte Kalkstickstoff wurde in einem eisernen Behälter mit guter Außenkühlung mit Wasser intensiv durchgerührt und dabei langsam festes Bisulfat oder wässrige Bisulfatlösung zugegeben. Nach verschieden langem Rühren wurde die Lauge vom dem Rückstand durch Abnutschen getrennt und in einem eisernen Autoklaven erhitzt. Das gebildete Ammoniak wurde von Zeit zu Zeit abgelassen und in Schwefelsäure absorbiert. Die Sodalaug wurde nach beendetem Kochen abfiltriert, durch Kochen an der Luft von den letzten Spuren Ammoniak befreit und titriert. Wurde auf Ätznatron gearbeitet, so wurde zu der Natriumcyanamidlauge Ätzkalk im Überschuß zugegeben und unter Druck verkocht. Der auf der Nutsche verbleibende Gips-

kuchen wurde systematisch mit Wasser ausgelaugt und die Waschwasser zum Ansetzen neuer Versuche weiter verwendet.

a) Die ersten Versuche galten der Frage der Umsetzungsgeschwindigkeit von Kalkstickstoff mit Wasser nach der Gleichung:



unter gleichzeitiger Berücksichtigung der verwendeten Wassermenge und der Temperatur.

Als Salz einer sehr schwachen Säure mit einer starken Base zeigt das saure Calciumcyanamid weitgehende hydrolytische Spaltung und reagiert deshalb alkalisch. Der Grad dieser Alkalinität wurde mit  $\text{H}_2\text{S}$  Schwefelsäure und Phenolphthalein bestimmt. Aus diesen Titrationen wurde auf die Geschwindigkeit des Umsatzes geschlossen. Nicht berücksichtigt wurde dabei die Löslichkeit des Calciumhydroxyds und die oben schon erwähnte Unstimmigkeit mit der Kjeldahlmethode, da für das Gesamtbild nur relative Werte notwendig waren. Von Zeit zu Zeit werden kleine Proben der Suspension entnommen, rasch abfiltriert und titriert.

Tabelle I.

Nr.	Angewandte		$\text{CaCN}_2$ $\text{H}_2\text{O}$	Temp	Zeit	Verbrauch v. $\text{H}_2\text{SO}_4$ f. 1 cem Lauge
	$\text{CaCN}_2$	$\text{H}_2\text{O}$				
I	100	150	2:3	16,5°	10'	7,25
				23,0°	20'	13,10
				21,0°	30'	13,50
				16,0°	60'	13,90
II	200	500	2:5	15,0°	2'	1,0
				14,0°	5'	1,75
					10'	2,0
					15'	3,50
					25'	8,00
					35'	9,25
					50'	9,75
					60'	10,00
				75'	10,00	
				160'	10,25	

Zur Kontrolle der so ermittelten Resultate wurde in einer anderen Reihe von Versuchen der Stickstoffgehalt der Lauge nach Kjeldahl

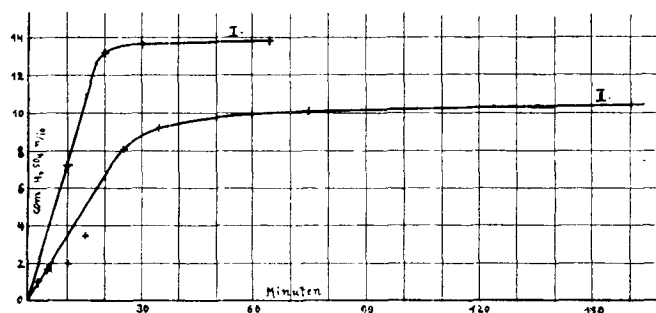


Fig. 4.

bestimmt. 50 g Kalkstickstoff + 500 g Wasser bei Zimmertemperatur gerührt, ergaben in der Lauge nach:

$\frac{1}{2}$ Std.	$1\frac{1}{2}$ Std.	3 Std.
81,6%	85,8%	86,6%

des im Kalkstickstoff enthaltenen Stickstoffs. Großversuche mit 400 kg Kalkstickstoff ergaben, daß bei Intensivführung die Umsetzung bereits nach einer halben Stunde beendet ist. Für verschiedene Mischungsverhältnisse wurde bei konstant gehaltener Rührdauer von 2 Stunden gefunden:

Tabelle II.

$\text{CaCN}_2$ mit " N	N-Ausbeute in Proz. bei					
	3	$3\frac{1}{2}$	4	$4\frac{1}{2}$	5	6
	facher Wassermenge des Kalkstickstoffgewichtes					
16,6	81,4	—	88,2	91,7	—	92,9
19,0	76,0	80,2	—	—	—	—
20,4	82,4	—	91,1	—	94,2	—

Es läßt sich aus diesen Versuchen noch ersehen, daß die Stickstoffausbeute als lösliches saures Calciumcyanamid von der Qualität des verwendeten Kalkstickstoff abhängt, und zwar in der Weise, daß die Ausbeute um so günstiger wird, je hochprozentiger der verwendete Kalkstickstoff ist. Damit aber sinkt gleichzeitig der Stickstoffgehalt in den Rückständen.

Aus den angestellten Versuchen ergibt sich, daß nach einer Rührdauer von 45—60 Minuten die Ausbeute beinahe ihren Maximalwert erreicht hat. Mit der Menge des zum Anrühren verwendeten Wassers steigt die Ausbeute. Ein entscheidender Einfluß der Temperatur auf

die Umsetzungsreaktion ist aus den hier angeführten Versuchen nicht zu ersehen.

b) Versuche über die Umsetzung von Kalkstickstoff mit Wasser, Neutralsulfat und Bisulfat unter Berücksichtigung der angewandten Wassermenge, der Rührdauer und der Temperatur, nach der Gleichung:



In dieser Versuchsreihe galt es vor allen Dingen, neben den Ausbeuten an Stickstoff auch die des Natriums zu ermitteln und so die günstigsten Arbeitsbedingungen für die Umsetzung festzulegen.

Die theoretisch nötigen Mengen Bisulfat oder Neutralsulfat wurden fein pulverisiert oder in konzentrierter wässriger Lösung zu dem mit Wasser angerührten Kalkstickstoff hinzugegeben, dann wurde filtriert, die Lauge weiter verarbeitet und untersucht. Die Versuche über die anzuwendende Wassermenge und die Rührdauer ergaben, daß auch hier durch längeres Rühren als eine Stunde keine wesentliche Erhöhung der Ausbeuten zu erzielen ist. Mit größeren Verdünnungen steigen auch die Ausbeuten.

50 g Kalkstickstoff + 21 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 500 g Wasser bei Zimmertemperatur gerührt ergaben nach:

$\frac{1}{2}$ Std.	$1\frac{1}{2}$ Std.	3 Std.
76%	86,65%	88,05%

des im Kalkstickstoff enthaltenen Stickstoffs.

Die Resultate der Untersuchungen über die günstigsten Temperaturverhältnisse sind in Tabelle III und Fig. 5 zusammengestellt.

Tabelle III.

Temp.	Erhalten NaOH pro 100 g angewandten N		Auf 100 Teile angewandten Stick- stoffs erhalten: % N in		
	g	% d. Theorie	Lösung	Rückstand	Verlust
16—20°	124,7	87,0	87,2	13,0	0,0
37,5°	120,0	84,0	90,0	9,6	0,4
41°	114,0	79,8	91,3	7,9	0,8
55—65°	81,0	58,7	90,1	4,36	5,54

Aus den Versuchsergebnissen läßt sich erkennen, daß die N-Ausbeute bei 35—40° am günstigsten ist. Jedoch ist die Natriumausbeute für diese Temperaturen deutlich ungünstiger als bei Temperaturen von 16—20°. Es ist deshalb neben dem schon oben angeführten Grunde der Zersetzung des sauren Natriumcyanamids bei höheren Temperaturen, die sich ja auch in der N-Verlustrkurve (Fig. 5) zeigt, die Wahl einer niedrigeren Temperatur für die technische Durchführung des Prozesses günstig.

Durch systematisches Auswaschen des Schlammes läßt sich sowohl die Stickstoff- als auch die Natriumausbeute erhöhen.

Der nach dem Auswaschen im Endschlamm noch verbleibende Stickstoff wurde nach Kjeldahl quantitativ bestimmt und einmal durch direkte Destillation mit Wasserdampf, ein zweites Mal durch Destillation bei 6—7 Atm. Druck zu gewinnen versucht. Es wurde dabei gefunden, daß der im Schlamm zurückgehaltene Stickstoff im ersten Falle zu 15%, im zweiten Falle jedoch zu über 92% als Ammoniak gewonnen werden kann.

c) Über die Gewinnung des Stickstoffs aus den sauren Natriumcyanamidlaugen als Ammoniak.

Behandelt man das saure Natriumcyanamid bei höherer Temperatur mit Wasserdampf, so zerfällt es nach der Gleichung:



in Natriumcarbonat, Ammoniak und Kohlensäure. Es wurde gefunden, daß bei

1 Atm.	die Ausbeute an $\text{NH}_3$ =	7%
2 "	" " " " " "	= 94%
4 "	" " " " " "	= 98%
6—7 "	" " " " " "	= 97—98%

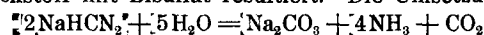
beträgt. Die auf 100 fehlenden 2% sind hauptsächlich in Verlusten durch Undichtigkeiten der Apparatur zu suchen und darin, daß die Soda-laugen stets noch Spuren von Ammoniak gelöst enthalten. Es ist sehr bemerkenswert, daß schon bei 4 Atm., also einer relativ niedrigen Temperatur, die Zersetzung der Natriumcyanamidlauge praktisch quantitativ erfolgt. Dies bedingt einen ganz wesentlichen Vorteil gegenüber der Zersetzung von festem Kalkstickstoff, die erst bei wesentlich höheren Temperaturen annähernd quantitativ vor sich geht, und infolge der dabei auftretenden höheren Drucke besonders stark konstruierte Autoklaven erfordert.

Wird das saure Natriumcyanamid mit einem Überschuß von Kalk verkocht und auf Ätznatron verarbeitet, so bleiben die Ausbeuten an Ammoniak unverändert.

Die weitere Umsetzung des abgespalteten Ammoniaks mit dem im Prozeß entstandenen Gips und Kohlendioxyd zu Ammonsulfat (vgl. Neumann, Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 441, 457 [1921]), wobei das Kohlendioxyd durch Brennen des anfallenden Calciumcarbonats resultiert, läßt sich hier besonders einfach und mit ausgezeichneten Ausbeuten durchführen. Die feinpulverige Struktur des gefällten Gipses ergibt eine große Umsatzgeschwindigkeit. Filtrationschwierigkeiten, die beim Arbeiten mit natürlichem Gips die Verwendung besonderer Filtrationsapparaturen erfordern (vgl. D. R. P. 281174 der Badischen Anilin- u. Sodafabrik) treten hierbei nicht auf, da die Anwesenheit des von der Azotierung herstammenden graphitischen Kohlenstoffs eine glatte Filtration und Auswaschung ermöglicht.

d) Über die Gewinnung des Natriums aus den sauren Natriumcyanamidlauge als Natriumcarbonat und Ätznatron.

Die saure Cyanamidlösung enthält immer mehr oder minder große Mengen von Natriumsulfat, das infolge unvollständiger Umsetzung von Kalkstickstoff mit Bisulfat resultiert. Die Umsetzung gemäß:



ist bei höherer Temperatur praktisch vollständig. Demgemäß entsteht auch die dem sauren Natriumcyanamid entsprechende Menge von Natriumcarbonat oder bei der Kaustifizierung mit Kalk die entsprechende Menge von Ätznatron.

Die Konzentration der Sodalaugae konnte im Laboratorium dadurch stark erhöht werden, daß das Verkochen der Lauge nicht durch stete neue Dampfzufuhr geregelt wurde, sondern daß das im Autoklaven vorhandene Wasser als Dampf abgeblasen und keine neuen Wasser- oder Dampfmen gen eingeführt wurden.

Wird die Natriumcyanamidlaugae mit Kalk im Überschuß zersetzt, so wird bei höheren Konzentrationen ungefähr 80% des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu NaOH kaustifiziert, während die restlichen 20% als  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  verbleiben. Neben  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  finden sich noch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , herrührend von dem unvollständigen Umsatz von saurem Calciumcyanamid mit Bisulfat und geringe Mengen von Natriumsulfid vor.

Zusammenfassung: Kalkstickstoff läßt sich mit Natriumbisulfat unter Gewinnung von Ammoniak und Soda oder Ätznatron umsetzen. Die Stickstoffausbeute beträgt hierbei 98%, die Natriumausbeute als Ätznatron bis 87%.

[A. 220.]

Darmstadt im September 1921.

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut  
der Technischen Hochschule.

## Stabilität der Stative.

Von Dr. WILHELM VOLKMAN, Berlin-Steglitz.

(Eingeg. 28./9. 1921.)

In dem ersten Bericht der Prüfungskommission der Fachgruppe für chemisches Apparatewesen, Abt. für Laboratoriumsapparate (Stative — Zeitschrift für angewandte Chemie 34, 429, 1912) stehen gegen Ende die Sätze:

„Dreifußstative mit verdickten Füßen, auch Klump- oder besser Klauenfußstative genannt. Sie besitzen größere Stabilität als die (alten) Dreifußstative.“

In dieser Form ist die Aussage unvollständig, weil die keineswegs selbstverständlichen Bedingungen des Vergleiches nicht genannt sind.

Es ist wohl anzunehmen, daß stillschweigend gleiches Gewicht der Füße, die verglichen werden sollen, vorausgesetzt wird. Dazu steht aber in einem nicht geringen Gegensatz, daß das Gewicht der Füße in der ganzen Mitteilung überhaupt nicht erwähnt wird. Es könnte sogar der Schlußsatz („Wie die Füße ausgeführt werden, bleibt den Fabrikanten überlassen“) zu der Deutung verführen, als sei das Gewicht in das Belieben der Fabrikanten gestellt. Das ist natürlich nicht angängig, denn wenn das Gewicht nicht feststeht, läßt sich über die Stabilität gar nichts aussagen.

Als weitere Ergänzung der Aussage muß man wohl annehmen, daß Gleichheit des einzigen für die Füße angegebenen Längenmaßes vorausgesetzt wird. Diese im Bericht als „Ausladung“ bezeichnete Länge (a in Abb. 1), der Abstand des äußersten Fußrandes von der Achse, läßt sich zwar auf der Zeichnung bequem abgreifen, hat aber mit der Standsicherheit nichts zu tun. Hierfür kommt vielmehr der Abstand der Kippkante von der Achse in Betracht (b in Abb. 1).

Die Standsicherheit kann man prüfen, indem man entweder durch wagerechten Zug das Stativ zum Kippen bringt oder indem man jenseits der Kippkante eine Belastung anbringt und vermehrt, bis das Kippen eintritt.

Für den ersten Fall zeigt Abb. 1 die fortschreitende Schematisierung des ersten zum Zweck der Berechnung des Kippmomentes<sup>1)</sup>. Zunächst ist ein Winkelhebel gezeichnet, dessen Schenkel von der Kippkante zur Fadenschleife und zum Schwerpunkt des Statives reichen. Darunter ist von jedem dieser Schenkel nur der wirksame Anteil, nämlich die zur Kraft senkrechte Komponente, gezeichnet. Ist P das Gewicht des Statives, b der Abstand der Achse von der Kippkante, c die

Höhe der Schnur über der Tischfläche und Z der Zug an der Schnur (als Gewicht angegeben), so kippt das Stativ, sobald c Z größer wird als b P. Demnach ist das Kippmoment b P das Maß der Stabilität.

Für den zweiten Fall gibt Abb. 3 das Schema. Zunächst werden die Schenkel des Winkelhebels als die Verbindungslinien der Kippkante mit den Schwerpunkten der Belastung und des Statives gezeichnet und dann der gleichwertige Hebel an die Stelle gesetzt, dessen Arme senkrecht zu den angreifenden Kräften stehen. Wieder ist Kippmoment b P das Maß der Standsicherheit und das Kippen tritt ein, sobald d Z größer wird als b P.

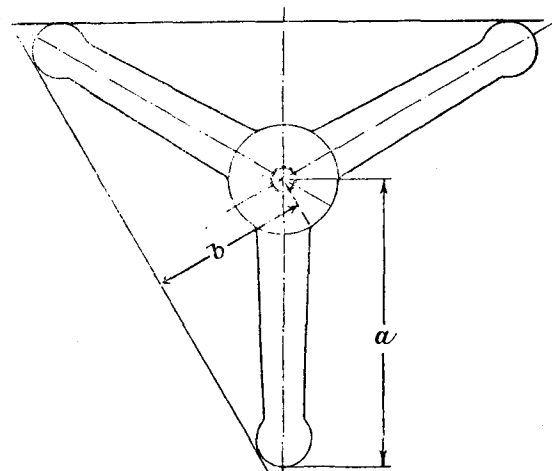


Fig. 1 a.

Setzt man also neben gleichem Gewicht auch gleichen Abstand b fest für verschieden geformte Stative, die dem gleichen Zweck dienen sollen, so haben sie genau gleiche Stabilität (statisches Standsicherheitsmoment). Das dürfte für den Gebrauch die Hauptsache sein. Die Fußlänge a wird dann ein wenig verschieden; in den beiden Fällen der Abb. 1 um knapp 10%.

Der drittletzte Satz des Berichtes lautet: „Die Stabilität steigt mit der Tieferlegung der Stabbelegung.“ Hier ist Stabilität in einem

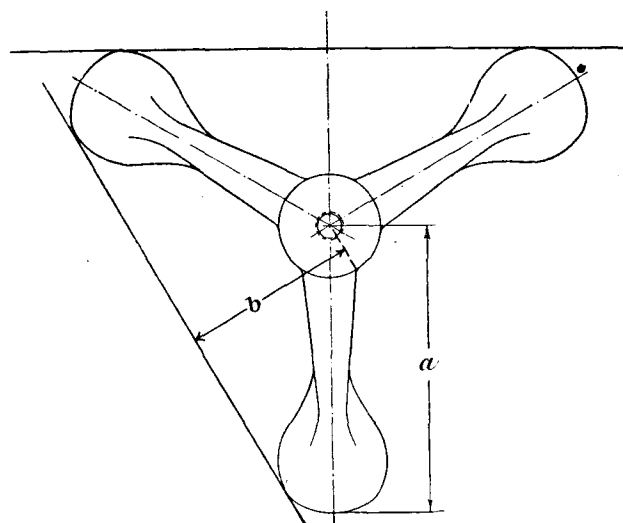


Fig. 1 b.

ganz anderen Sinne gemeint, als in dem übrigen Bericht. Es handelt sich um folgendes: Außer durch eine gleichmäßig und dauernd wirkende Kraft (Abb. 2 und 3) kann ein Stativ auch auf andere Weise umgeworfen werden. Entweder es wird durch einen anderen Körper einfach beiseite gedrängt mit einer überlegenen Kraft, der gegenüber der Widerstand des Statives gar nicht in Betracht kommt. Falls der Fuß nicht gleitet, beginnt es zu kippen, und es fällt um, wenn die Bewegung soweit fortgesetzt wird, daß der Schwerpunkt die Kippkante überschreitet. Das Maß der Stabilität in diesem geometrischen Sinne ist der Kippwinkel, d. h. die Winkeldrehung um die Kippkante, die den Schwerpunkt über die Kippkante bringt.

Eine dritte Art ein Stativ umzuwerfen ist die, daß durch einen Stoß oder sonstwie eine gewisse Bewegungsenergie auf das Stativ übertragen wird. Ist diese größer als die Arbeit, die nötig ist, um den Schwerpunkt über die Kippkante zu heben, so wird das Stativ umgeworfen. Im anderen Falle wackelt es nur, fällt aber nicht um. Die Größe dieser Kipparbeit ist in Abb. 4 am Beispiel eines Klotzes dargestellt, ihr Betrag ist Hubhöhe h mal Gewicht des Klotzes. Abb. 5 zeigt, daß sowohl Kippwinkel wie Kipparbeit um so kleiner werden, je höher bei gleichbleibender Standfläche der Schwerpunkt liegt.

<sup>1)</sup> In Anlehnung an: von Hanffstengel, Technisches Denken und Schaffen (Berlin 1920, Springer) Abb. 11—13.