

*Herrn Dr. Bieler
mit bestem Dank gewidmet,
Emil Schmid.*

Über die Umsetzung von Alkalichloriden mit Calciumnitrat in flüssigem Ammoniak

Von der

**Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich**

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

No. 803.

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Emil Schmid, dipl. Ingenieur-Chemiker
aus Richterswil (Zürich)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer.

Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Baur.

Dai Nippon Printing Co., Ltd. Tokyo 1934.

V. Zusammenfassung.

1) In vorliegender Arbeit wird eine Zusammenstellung der bisher über flüssiges Ammoniak publizierten Untersuchungen gegeben. Daraus geht hervor, dass die von verschiedenen Forschern durchgeführten Löslichkeitsbestimmungen nur in Ammoniak ohne Wasserzusatz unternommen worden waren.

2) Es wird eine verbesserte Methode angegeben für die Löslichkeitsbestimmung von Salzen, deren Löslichkeit temperaturabhängig ist. Für die Umsetzungen wurde eine besondere mit einer Filtriereinrichtung versehene Apparatur konstruiert.

3) Die Löslichkeit von Natriumchlorid in Ammoniak bei Wassergehalten von 0 bis 100 % wurde im Temperaturbereich von -40° bis $+25^{\circ}$ bestimmt. Dabei wurden unerwartete und bisher noch unbekannte Löslichkeitsverhältnisse festgestellt, die ihren Grund in der chemischen Verbindungsfähigkeit von Ammoniak und Wasser zu haben scheinen. Ferner wurden die Löslichkeiten von Kaliumchlorid, Natrium- und Kaliumnitrat bei 0° und bei verschiedenen Wassergehalten bestimmt. Es zeigten sich analoge Verhältnisse wie beim Natriumchlorid.

4) Die Abhängigkeit der Löslichkeit von Natriumchlorid in flüssigem Ammoniak durch Zusätze von Natriumnitrat wurde studiert für das Temperaturgebiet von -35° bis $+25^{\circ}$. Bei hohen Temperaturen nimmt die Löslichkeit des Chlorides proportional der zugesetzten Menge Nitrat ab. Hier verhält sich Ammoniak als ionisierendes Lösungsmittel. Bei tiefen Temperaturen dagegen wird die Dissoziationskraft des Ammoniaks zurückgedrängt, so dass trotz der gleichen Ionen der beiden Salze die Löslichkeit konstant bleibt oder nur sehr wenig abnimmt.

5) Weiterhin wurde die Umsetzung der Alkalichloride mit Calciumnitrat bei 0° in Abhängigkeit des Wassergehaltes und der zur Umsetzung benötigten Zeit untersucht. Dabei

konnte festgestellt werden, dass die Umsetzung mit Natriumchlorid technisch innert nützlicher Frist möglich ist. Beim Kaliumchlorid dauert die Reaktion infolge der Schwerlöslichkeit dieses Salzes viel länger. Vorteilhaft erweist sich in beiden Fällen ein Wasserzusatz von 15—20 %, da dadurch die Lösegeschwindigkeit und die Siedetemperatur erhöht werden und die Löslichkeit des Calciumchlorides bei diesen Wassergehalten noch so klein ist, dass sie nicht störend wirkt. Als geeignetste Temperatur für die Umsetzung des Natriumchlorides wurde -18° ermittelt. Diese Temperatur liegt nur ca. 5° oberhalb der Siedetemperatur der Lösung, sodass technisch der Prozess unter Atmosphärendruck durchgeführt werden könnte. Für Kaliumchlorid ergeben sich die besten Resultate, wenn bei höherer Temperatur, also unter Druck gearbeitet wird.

6) Es wurde die Bestimmung der Dampfdrücke der gesättigten Natriumchlorid- und Natriumnitratlösungen, sowie der Natriumnitratlösungen bei verschiedenen Konzentrationen und bei wechselndem Wassergehalt vorgenommen. Daraus wurden die jeweiligen Siedepunkte ermittelt.

7) Es wurden die Wärmetönungen der beiden Reaktionen in flüssigem Ammoniak als Umsetzungsmedium berechnet und daraus die infolge der Reaktion eintretende Temperaturerhöhung, resp. die Menge des verdampfenden Ammoniaks abgeleitet.
