



Doctoral Thesis

Ueber Lösungsgleichgewichte im System des reziproken Salzpaares $\text{CaSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in ammoniakgesättigten Lösungen

Author(s):

Sztachelski, Tadeusz Adam

Publication Date:

1945

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000096558> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**Über Lösungsgleichgewichte im System
des reziproken Salzpaares
 $\text{CaSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
in ammoniakgesättigten Lösungen**

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte
Promotionsarbeit
vorgelegt von
Tadeusz Adam Sztachelski
Dipl. Ingenieur-Chemiker
aus Czeladz (Polen)

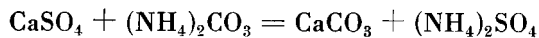
Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr Prof. Dr. W. Trümpler

ter Calciumcarbaminatkristalle festgestellt wurde, welche sich aber nach kurzer Zeit zersetzten.

Die erhaltenen Ergebnisse der Versuche stimmen überein mit den oben durchgeführten Betrachtungen über die Sättigungsverhältnisse im gesamten System des reziproken Salzpaares. Die Durchführung der Umsetzung von Gips mit Ammoniumcarbaminat ist mit Rücksicht auf das Auftreten des Doppelsalzes, welches das stabile Salzpaar in geringen Konzentrationsbereichen an Kohlensäure und großen an Ammoniumsulfat voneinander trennt, und mit Rücksicht auf die Unbeständigkeit des Doppelsalzes und des Calciumcarbaminats in großen Konzentrationen an Kohlensäure in Temperaturen über 20 °, als unmöglich zu betrachten.

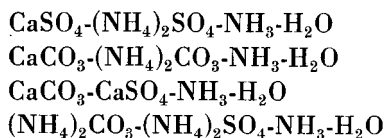
VIII. Zusammenfassung

Es wurde das System des reziproken Salzpaares, welches durch folgende Gleichung



ausgedrückt ist, bei Sättigung an Ammoniak unter Atmosphärendruck vom Standpunkt der Phasenlehre untersucht. Bei Ammoniak-sättigung tritt an Stelle von Calciumcarbonat das Calciumcarbaminat auf. Die Sättigungsverhältnisse sind sowohl wissenschaftlich, als auch technisch interessant, da sie die erforderlichen Unterlagen für die Herstellung von Calciumcarbaminat liefern. Infolgedessen wurden Untersuchungen über die Bildung von Calciumcarbaminat aus Calciumsalzen und Ammoniumcarbaminat mit besonderer Berücksichtigung der Umsetzung von Gips vorgenommen.

Das gesamte System des reziproken Salzpaares besteht aus folgenden Randsystemen:



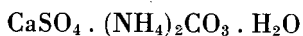
von welchen nur das letztere bei Ammoniak-sättigung untersucht worden ist.

Die Untersuchung und Bestimmung der Gleichgewichtsverhältnisse im System $\text{CaSO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ wurde bei Temperaturen von 20° , 40° , 50° , 60° und 80° durchgeführt. Es wurden die Herstellungsvorschriften für die in diesem System auftretenden Doppelsalze (Syngenit, Pentasalz und Disalz) ausgearbeitet. Bei Ammoniak sättigung unter Atmosphärendruck tritt im Vergleich zum System $\text{CaSO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, welches von *Hill* und *Yanick* untersucht worden ist, eine Verschiebung der Gleichgewichte im Gebiete höherer Temperaturen ein. Diese Verschiebung der Gleichgewichte ist durch die Aussalzwirkung des Ammoniaks erklärlich.

Bei der Untersuchung des $\text{CaCO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ Systems wurde bei der Durchführung der Umsetzung von Calciumhydroxyd mit Ammoniumcarbaminat die Bildung zweier Arten von Calciumcarbaminat festgestellt, welche sich voneinander durch die in ihnen enthaltenen Kristallwassermengen unterscheiden. Das Calciumcarbaminat mit kleinerem Kristallwassergehalt zeigt viel größere Beständigkeit, sowohl in der Lösung, wie auch in fester Form, als diejenige mit größerem Kristallwassergehalt. Für die beiden Calciumcarbaminat wurden Herstellungsmethoden ausgearbeitet. Auf Grund dieser kann man das Calciumcarbaminat in beliebiger Menge bei Zimmertemperatur und normalem Druck in einer ammoniakalischen Lösung erhalten. Im System $\text{CaCO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{CO}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ wurden alle metastabilen Gleichgewichte mit Calciumcarbaminat, welches den kleineren Wassergehalt aufweist, bei Temperaturen von 20° , 30° , 40° , 50° und 60° untersucht und bestimmt. Für das Calciumcarbaminat mit größerem Wassergehalt wurden mit Rücksicht auf die Unbeständigkeit dieses Calciumcarbaminats in Lösungen mit großer Kohlensäurekonzentration nur die Gleichgewichte mit Calciumhydroxyd bestimmt. Aus den erhaltenen Gleichgewichtsverhältnissen geht hervor, daß das Calciumcarbaminat mit größerem Wassergehalt über 20° gegenüber Calciumcarbaminat mit kleinerem Wassergehalt metastabil ist, wobei der Übergangspunkt bei einer Temperatur von 21° liegt.

Das Randsystem $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ wurde bei Temperaturen von 20° , 30° und 40° untersucht. Es wurde festgestellt, daß Gips in der Lösung die Zersetzung des Calciumcarbaminats bedeutend beschleunigt, was die Untersuchung der Gleichgewichte bei höheren Temperaturen verunmöglichte.

Die Untersuchung der Sättigungsverhältnisse im gesamten System des reziproken Salzpaares wurde bei Temperaturen von 20 °, 30 ° und 40 ° durchgeführt. Aus den erhaltenen Ergebnissen geht hervor, daß Ammoniumsulfat und Calciumcarbaminat das stabile Salzpaar des Systems bilden. In diesem System tritt ein neues Doppelsalz von folgender Zusammensetzung



als Bodenkörper auf. Dieses Doppelsalz ist in Wasser inkongruent löslich und zeigt ähnliche Eigenschaften wie das Calciumcarbaminat.

Die erhaltenen Sättigungsverhältnisse im gesamten System und die auf Grund der Sättigungsverhältnisse durchgeführten Versuche weisen darauf hin, daß die Ausführung der Umsetzung von Gips mit Ammoniumcarbaminat zwecks Herstellung von Calciumcarbaminat neben Ammoniumsulfat, mit Rücksicht auf das Auftreten des neuen Doppelsalzes, welches das stabile Salzpaar teilweise voneinander trennt und mit Rücksicht auf die Unbeständigkeit des Doppelsalzes und des Calciumcarbaminats, nicht möglich ist.

Die Umsetzung von Ammoniumcarbaminat mit Calciumhydroxyd, bei welcher die Bildung von Calciumcarbaminat glatt verläuft und welche ein reines Produkt zu erhalten gestattet, besitzt deshalb größere technische Bedeutung als diejenige mit Gips.