



Doctoral Thesis

Untersuchung einiger Salzumsetzungen in flüssigem Ammoniak

Author(s):

Kummer, John

Publication Date:

1965

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000321886> →

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](#).

Prom. Nr. 3690

Untersuchung einiger Salzumsetzungen in flüssigem Ammoniak

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON
John Kummer
dipl. Ing.-Chem. ETH
von Niederönz (Bern)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr P.D. Dr. W. Richarz

Zürich 1965
Offsetdruck: Schmidberger & Müller

rezirkuliert wird. Die durch die Gegenwart von überschüssigem Ammoniumnitrat in der Reaktionslösung resultierende schlechtere Ausbeute, die zu einem Verlust an Ammoniak und Kohlendioxid führt, würde in diesem Fall durch den Vorteil aufgewogen, dass jeweils nur ein Teil des Ammoniaks durch Abdestillieren regeneriert zu werden braucht. Die Behandlung des Carbamatgemisches mit überhitztem Wasserdampf liefert reines Kaliumcarbonat, wobei das Ammoniumcarbamat in Kohlendioxid und Ammoniak zersetzt wird.

6. ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurde die Möglichkeit der direkten Herstellung von Pyroborax durch Umsetzen von Borsäure bzw. Ammoniumboraten mit Natriumnitrat in flüssigem Ammoniak als Reaktionsmedium geprüft. Auf Grund der erhaltenen Resultate wurde ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, demzufolge die Borsäure primär zu Ammoniumtetraborat ammonolytisch wird, welches in flüssigem Ammoniak mit Ammoniumpentaborat im Gleichgewicht steht und anschließend durch eine doppelte Salzzumsetzung mit Natriumnitrat in ein gemischtes Natriumammoniumtetraborat übergeführt wird. Letzteres zerfällt beim Calcinieren unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak in ein Gemisch von Pyroborax und Bortioxid.
2. Es wurde die Herstellung von Pyroborax durch Entwässern von Borax (Natriumtetraborat-dekahydrat) mittels flüssigem Ammoniak untersucht. Es gelang, durch mehrmaliges Extrahieren insgesamt 9 Mol Kristallwasser zu entfernen. Mit wasserhaltigem Ammoniak (75 % -ig) konnte dem Borax noch soviel Hydratwasser entzogen werden, dass auch bei raschem Erhitzen des teilentwässerten Produkts auf die für die vollständige Entwässerung benötigte Temperatur von 400 bis 450⁰ kein schmelzflüssiger Zustand eintrat. Das auf diese Weise direkt in feinpulvriger Form anfallende wasserfreie Natriumtetraborat war röntgenamorph. Mit der Entwässerung in flüssigem Ammoniak wurden gleichzeitig Verunreinigungen wie Spuren von Kochsalz aus dem Borax herausgewaschen, wodurch ein Pyroborax von hoher Reinheit erhalten wurde.
3. Als Vertreter einer weiteren Salzzumsetzung die in wässriger Lösung nicht durchführbar ist, wurde die Umsetzung von Ammoniumchlorid mit Calciumnitrat in flüssigem Ammoniak zu Ammoniumnitrat untersucht. Löslichkeitsversuche zeigten, dass die Umsetzung zwar vollständig erfolgte, dass aber bedingt durch die hohe Löslichkeit von Calciumchlorid in einer konzentrierten Lösung von

Ammoniumnitrat in flüssigem Ammoniak das im Filtrat gewonnene Ammoniumnitrat stets durch Calciumchlorid verunreinigt wurde. Durch Abkühlen des Reaktionsgemisches auf -20° vor dem Filtrieren konnte die Reinheit des Ammoniumnitrats auf 95 % erhöht werden. An Hand der Umsetzung von Natriumchlorid mit Calciumnitrat konnte gezeigt werden, dass die relativ lange Reaktionszeit nicht eine Folge der geringen Lösegeschwindigkeit des Natriumchlorids bzw. des Ammoniumchlorids ist, sondern dass die Reaktionsgeschwindigkeit selbst klein ist.

4. Es wurde der Verlauf der Umsetzung von Kohlendioxid mit Kaliumnitrat in flüssigem Ammoniak zu Kaliumcarbamat verfolgt. Während beim Arbeiten mit stöchiometrischen Mengen Kaliumcarbamat in 75 %-iger Ausbeute erhalten wurde, gelang es durch die Anwendung eines Ueberschusses an Kaliumnitrat die Ausbeute bis auf 100 % zu steigern. Es konnte ferner gezeigt werden, dass die doppelte Salzumsetzung zwischen Ammoniumcarbamat und Kaliumnitrat erheblich langsamer und unvollständiger abläuft als die direkte Bildung von Kaliumcarbamat aus Kaliumnitrat, Kohlendioxid und Ammoniak.

Die Anwesenheit grösserer Mengen von Ammoniumnitrat in der Lösung erwies sich insofern als ungünstig, als dadurch die Löslichkeit des Kaliumcarbamat's im flüssigen Ammoniak erhöht wurde, wodurch die Ausbeute abnahm. Bei der Umsetzung von Ammoniumcarbamat mit Kaliumnitrat stieg dagegen die Ausbeute beim Zusatz einer geringen Menge von Ammoniumnitrat. Dies wird darauf zurückgeführt, dass das Gleichgewicht durch überschüssige Ammoniumionen in Richtung der Bildung von Kaliumcarbamat verschoben wird.