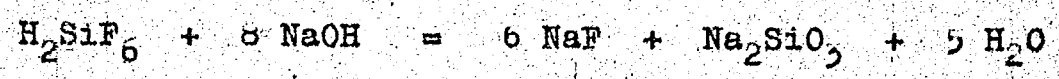


Natriumfluorid aus Kieselfluorwasserstoffsäure

=====
über Ammoniumfluorid
=====

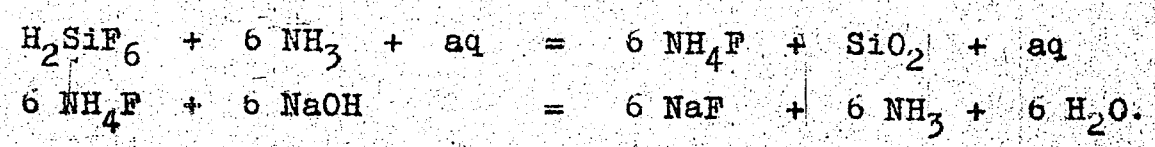
Natriumfluorid aus Kieselfluorwasserstoffsäure
über Ammoniumfluorid.

Um aus Kieselfluorwasserstoffsäure Natriumfluorid zu gewinnen, liegt es nahe, durch direkte Neutralisation mit Natronlauge einerseits Natriumfluorid und andererseits Wasserglas (Natriummetasilikat) zu erzeugen entsprechend folgender Gleichung :

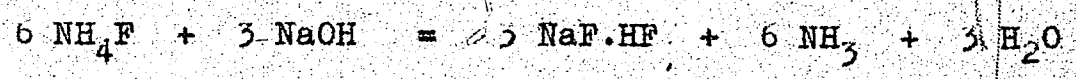


Da Natriumfluorid in Wasser nur wenig löslich ist, so wäre dies ein verhältnismässig einfaches Verfahren. Versuche in dieser Richtung (vgl. auch Bericht No. 22 vom 28.4.39 des organ.wissenschaftl.Labors Leverkusen - Dr.Funke-) zeigten jedoch, dass es auf diese Weise nicht gelingt, ein für den Verkauf als Natriumfluorid geeignetes Produkt zu erhalten. Das anfallende Natriumfluorid enthält stets mehrere Prozente freies Alkali (einschliesslich Wasserglas), das auch durch mehrmaliges Waschen mit Wasser oder einer Natriumchloridlösung nicht entfernt werden kann. Eine Behandlung des Produktes mit Flußsäure, die, wie Versuche zeigten, allein zum Ziele führt, ist umständlich und verteuert das Produkt zu sehr.

Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, wurden Versuche unternommen, um auf dem Wege über Ammoniumfluorid zu Natriumfluorid zu gelangen entsprechend folgender Gleichungen :



Wie man aus beiden Gleichungen ohne weiteres erkennt, benötigt man bei dem Verfahren über Ammonfluorid auf 6 Mol Natriumfluorid nur 6 Mol NaOH gegenüber der direkten Neutralisation mit Natronlauge, das 8 Mol NaOH verbraucht. Ausserdem gewinnt man - zunächst einmal rein theoretisch - das gesamte Ammoniak wieder. Die Menge des freien Alkalis lässt sich in dem so gewonnenen Natriumfluorid sehr niedrig halten bzw. dadurch ganz vermeiden, dass man die Menge an Natronlauge entsprechend wählt. Durch die Menge der Natronlauge hat man es ohne weiteres in der Hand, selbst ein saures Produkt zu erzeugen, z.B. :

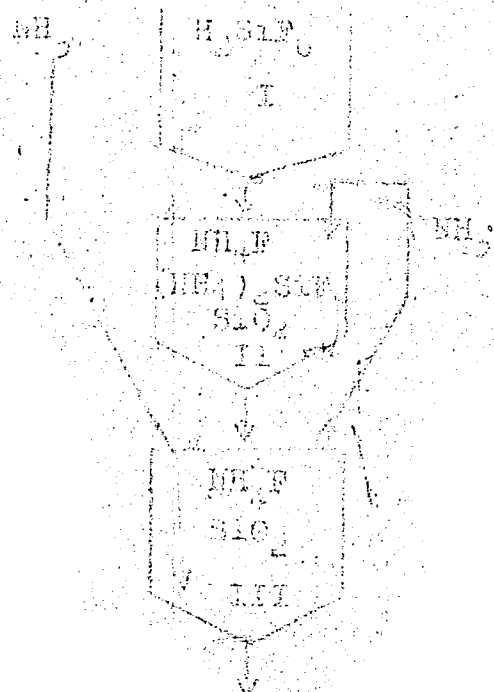


Dieser Vorgang beruht bekanntlich darauf, dass das normale Ammoniumfluorid beim Erwärmen in Gegenwart von Wasser ammoniak abspaltet und dadurch in das saure Salz $NH_4F \cdot HF$ übergeht.

Die Versuche zur Herstellung von Ammoniumfluorid einerseits und Natriumfluorid andererseits wurden getrennt voneinander durchgeführt. Zur Verwendung gelangte stets Kieselfluorwasserstoffsäure von 16° B \ddot{e} .

1.) Versuche zur Herstellung von Ammoniumfluorid.

Die Neutralisation der Kieselfluorwasserstoffsäure mit Ammoniak ist einfach durchzuführen und man erhält stets eine verhältnismässig gut zu filtrierende Kieselsäure. In besonders körniger Form fällt letztere jedoch aus wenn man die Neutralisation mit Ammoniak in kontinuierlicher Weise durchführt, d.h. man legt eine bereits neutralisierte Mischung vor und lässt gleichzeitig Kieselfluorwasserstoffsäure und Ammoniak in solchen Mengen zufließen, dass die Mischung stets schwach alkalisch bleibt. Die Alkalität wird dabei in der Weise geprüft, dass man 1 ccm der Lösung nach Zusatz von 1 - 2 ccm einer gesättigten Calciumchloridlösung durch ein verdünntes Filterpapier gegen Kobaltlösung mit 2% Benzolbläure prüft. Der Vorwurf von $n/5$ Schwefelwasserstoff geht auf 0,1 - 0,3 ccm über. Da jedoch auf diese Weise das Filtrat sehr schlecht abgesehen wird, indem ein grosser Teil ungenutzt abfließt, empfiehlt sich die Neutralisation zweckmässiger in zwei Stufen durchzuführen. In dem nebenstehenden Schema soll diese Art der Neutralisation näher beschrieben werden.



In Behälter III wird durch Zufluss aus Behälter II (Vorneutralisation) und unter Zuführung von Ammoniak eine schwache Alkalität aufrecht erhalten. Das ungenutzt entweichende Ammoniak wird weitergeleitet in Behälter II, dem seinerseits von Behälter I (Vorratsbehälter) Kieselfluorwasserstoffsäure zulauft.

Um die Ammoniakverluste, die bei einstufiger kontinuierlicher Weise auftreten, festzustellen, wurde folgender Versuch ausgerührt. In einem wärmeisolierten Dreihalskolben wurde Kieselfluorwasserstoffsäure von 18° Bé mit NH_3 neutralisiert, wobei die Temperatur auf ca. 55° stieg. Die Neutralisation wurde in der Weise durchgeführt, dass die vorliegende Maische, bestehend aus einer Suspension von Kieselsäure und Ammoniumlösung, stets schwach alkalisch war (gegen Metnylorange nach Zufügen von Calciumchlorid). Die Menge des Ammoniaks wurde durch Strömungsmesser gemessen, die Menge Kieselfluorwasserstoffsäure mittels einer geeichten 5-Literflasche mit unterem Auslauf. Um die Maische in Bewegung zu halten, wurde ein Rührer verwendet, dessen Achse in einem Quecksilberabschluss lief. In dem Dreihalskolben wurde ein geringes Vakuum aufrecht erhalten und das überschüssige Ammoniak, das den Kolben verliess, wurde durch zwei Waschflaschen mit verdünnter Schwefelsäure geführt (abgesaugt).

Vorgelegt:

3 Liter Ammoniumfluorid-kieselsäuremaische mit :	365 g NH_3
dazugelaufen innerhalb 1 1/2 Stunde 4,5 Ltr. H_2SiF_6 , 18° Bé, sowie 940 Liter NH_3 :	720 g "
	<hr/>
erhalten insgesamt : 7,9 Ltr. Maische mit :	1 085 g NH_3
	<hr/>
D i f f e r e n z :	105 g NH_3
in H_2SO_4 - Vorlagen aufgefangen :	94 g NH_3

Der Verlust an NH_3 beträgt demnach 13,3 - 14,6 %, bezogen auf das eingeleitete NH_3 . Die Differenz zwischen dem aus der Maische errechneten NH_3 und dem in den H_2SO_4 -Vorlagen erhaltenen NH_3 war auch in Wiederholungsversuchen feststellbar und bewegte sich etwa in derselben Grössenordnung. Man muss nach Allem mit mindestens 12 % NH_3 -Verlust rechnen. Verfährt man jedoch in der oben skizzierten Weise, so wird in daran angeschlossenen Schwefelsäure-Vorlagen praktisch kein Ammoniak mehr gefunden.

Die Kieselsäure lässt sich in guter Weise filtrieren oder schleudern, und auch gut auswaschen. Die Wirkung des Auswaschens der Kieselsäure mit kaltem und heissem Wasser zeigt folgende Tabelle. Zur Auswaschung gelangte jeweils die Kieselsäure aus 5 Liter Maische (ammonisierte H_2SiF_6 -Lösung) nach Filtration auf der Maschine.

Tabelle

angewandte Wassermenge in ccm	Kieselsäure nach der Auswaschung und Filtration									
			feucht				trocken			
	zum Anteigen	zum Nachspülen	Rückst. g	H ₂ O g	H ₂ O %	N g	N %	Rückst. g	N g	N %
kalt	2 x 500	200	690	255.1	36.7	6.40	0.94	450	2.41	0.56
"	2 x 400	200	720	224.7	45.0	7.00	0.90	450	2.70	0.60
"	2 x 300	200	660	224.2	51.4	7.42	1.09	420	2.00	0.64
heiss	2 x 500	200	660	250.9	39.0	5.24	0.49	400	0.72	0.18
"	2 x 400	200	650	257.0	37.7	4.00	0.65	390	1.62	0.59
"	2 x 300	200	650	241.2	37.9	4.55	0.70	400	1.80	0.45

Die Trocknung erfolgte im Trockenschrank bei ca. 100° . Die Unstimmigkeiten in der Menge der beim Filtrieren von 5 Liter Maische erhaltenen Kieselsäure waren nicht zu vermeiden; wesentlich ist daher nur der Prozentgehalt an Stickstoff im feuchten und trockenen Zustand der erhaltenen Kieselsäure. Man erkennt ohne Weiteres die bessere Waschwirkung des heissen Wassers.

Die in der Kieselsäure zurückgehaltene Wassermenge ist in allen Fällen sehr gross. Es besteht jedoch die Möglichkeit, den Wassergehalt der Kieselsäure durch gutes Zentrifugieren herabzudrücken. Der beste Wert, der in einem Versuch mit grösserer Menge Kieselfluorwasserstoffsäure und durch Zentrifugieren der erhaltenen Kieselsäure erzielt werden konnte, betrug 56 % H_2O . Der betreffende Versuch, der zugleich eine Bilanz der Fluormenge zeigt, sei hier in seinem Ergebnis kurz wiedergegeben:

Angewandt: 20 Ltr. H_2SiF_6 10⁰ Bé bei gew. Temp. entsprechend 5,00 g H_2SiF_6 , sowie insges. 2.7 Ltr. Waschwasser (kalt).

Erhalten: Nach dem Neutralisieren mit Ammoniak, Filtrieren und Auswaschen der Kieselsäure:

10.2 Liter. Ammoniumfluoridlösung $14,4^{\circ}$ Be bei gew. Temperatur
 mit 20.50 g NH_4F = 4.400 g NH_4F
 sowie 0.60 g HF = 1.15 g HF

5.1 Liter. Waschlösung $5,0^{\circ}$ Be bei gew. Temperatur
 mit 14.12 g NH_4F = 3.00 g NH_4F
 sowie 0.15 g HF = 0.30 g HF

entsprechend insgesamt 90% des angewandten Fluors.

2.620 g feuchte Kieselsäure mit 1.1% N = 20.9% N
 sowie 90.0% H_2O = 94% H_2O

Wie man erkennt, ist die stärkere Ammoniumfluoridlösung, sowie die Waschlösung schwach sauer, sowohl auch in diesem Falle als zur schwachen Alkalität mit Ammoniak neutralisiert wurde. Diese Ergebnisse beweisen, dass Ammoniumfluoridlösungen bereits beim Stehen und insbesondere beim Filtrieren durch Absaugen oder beim Schmelzen Ammoniak abgeben. Auch wurde stets beobachtet, dass beim Stehen der erhaltenen Ammoniumfluoridlösungen nach einiger Zeit die Lösungfl. wieder trüb wird. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, dass auch/alle gewisse Menge Kieselsäure kolloidal gelöst bleibt, die nach und nach die Teil auslockert. Zweckmäßiger lässt man daher die Lösung der neutralisierten mit Ammoniak erhaltenen Ammoniumfluoridlösung nach dem Filtrieren bzw. Schmelzen, sowie Wäschen der Waschlösung etwa 24 Stunden in einem Kieselblech liegen, wobei sich die ausgefällte Kieselsäure zu Boden setzt und leicht von der übrigen Flüssigkeit abgetrennt werden kann. Das Filtrat gibt man zusammen mit der Masse ($\text{NH}_4\text{F} + \text{SiO}_2$) über die Waage bzw. Schallauge.

2. Versuche zur Herstellung von Natriumfluorid.

Bei der Umsetzung von Ammoniumfluorid mit Natriumlage zu Natriumfluorid und Ammoniak, muss es man zunächst zwei Wege in Betracht ziehen: 1. einseitige die Umsetzung mit Natriumlage, andererseits die Umsetzung mit löschfähiger Lage.

Da das Natriumfluorid in Wasser nicht löslich, sondern nur schwer löslich ist (in 100 ccm H_2O lösen sich bei 15° 4,0, bei 25° 4,1 g NaF), so war das nächstliegende: Natrium in der erhaltenen Ammoniumfluoridlösung (Waschlösung) aufzulösen und damit weiter die stärkere Ammoniumfluoridlösung anzusetzen. Es wurden auch einige

Versuche in dieser Richtung erfolgreich abgeführt, doch scheitert die Durchführung in der Praxis daran, dass der Preis für Aetzatron gegenüber der 50 Gew.-%igen Lauge zu hoch ist.

100 kg. NaOH 100 % kosten bei 50 Gew.-% Lauge 1... 6.50 RM

100 kg. NaOH 100 % kosten als Aetzatron 10.50 RM

wobei es noch unklar ist, ob Ludwigshafen in Zukunft Aetzatron herstellen wird, sodass der Transport von Bitterfeld oder Rheinfelden noch dazu käme.

Die höhere Ausbeute an Ammoniumchlorid, die bei Verwendung von Aetzatron erreicht wird, pro 100 kg NaOH etwa 4 kg NH_4Cl , wiegt bei weitem die höheren Kosten von Aetzatron gegenüber der 50 Gew.-%igen Lauge nicht auf.

Es werden im Folgenden deshalb nur die Versuche und Ergebnisse unter Verwendung von 50 Gew.-%iger Lauge beschrieben.

Im die im ersten Teil beschriebene Ammoniumchlorid-Lösung mit 50 Gew.-%iger NaOH-Lösung in verschiedenen Kombinationen, wurde wiederholt sowohl in der Kälte als auch in der Wärme folgende drei Fälle untersucht:

- 1.) Natronlauge als Vorlage
- 2.) Ammoniumchlorid-Lösung als Vorlage
- 3.) Gleichzeitiges Zusammenfügen beider Lösungen.

Während in dem ersten und zweiten Fall das ausgefallene Natriumchlorid sich nur mangelhaft abfiltrieren oder schleudern liess, war die Filtration beziehungsweise Schleudung im dritten Fall gut. Die Durchführung in der Kälte oder in der Wärme hatte praktisch das gleiche Ergebnis.

Während aus 100 g NaOH und 100 g NH_4Cl etwa 100 g ohne weitere Wärmeeinwirkung ein Teil des Ammoniums, im die hierbei freierwerdende Menge Ammoniak herauszufallen, wurden jeweils 2 Liter Ammoniumchlorid-Lösung mit einem Gehalt von 50 g NH_4Cl und 100 g NaOH entsprechend 310 g NH_4Cl mit 1,00 Liter Natronlauge 50 Gew.-% in einem geschlossenen Kolben zusammengebracht und das entstehende Ammoniak in einer Schwefelsäurevorlage aufgefangen.

Die hierbei erhaltenen Lösungen an erwachsenem Ammoniak schwächelten zwischen 20 und 25 % des ursprünglichen in Ammoniumchlorid enthaltenen Ammoniak.

Um die restliche Menge an Ammoniak auszutreiben, wurden die weiteren Versuche in der Weise ausgeführt, dass überhitzter Wasserdampf in den Kolben eingeblasen wurde. Das entweichende feuchte Ammoniak wurde kondensiert, bzw. durch eine an die Kondensation angeschlossene Schwefelsäurevorlage aufgefangen. Die Ammoniakausreibung wurde solange fortgesetzt bis jeweils 2 x 400 ccm Destillat vorlagen.

Zur Anwendung gelangten stets 2 Liter Ammoniumfluoridlösung. Die Ammoniakbilanz, sowie die Mengen der erhaltenen Maischen, Mutterlaugen und Natriumfluorid zeigt folgende Tabelle:

<u>T a b e l l e</u>									
NH ₄ F- lösung:	g NH ₃	Vol.-% NH ₃	g NH ₃	Vol.-% NH ₃	g NH ₃	Vol.-% NH ₃	g NH ₃	Vol.-% NH ₃	Vol.-% NH ₃
400 ccm Dest. I	126.0	31.5	82.0	20.7	95.0	23.4	120.0	30.2	
H ₂ SO ₄ - Vorlage	01.2	-	101.4	-	09.2	-	93.2	-	
400 ccm Dest. II	25.2	6.3	20.0	0.7	22.0	5.5	24.4	6.1	
H ₂ SO ₄ - Vorlage	22.2	-	20.2	-	07.0	-	28.9	-	
zus.	200.5		261.2		274.5		261.4		
=	32.1 %		32.6 %		76.5 %		35.0 %		
Maische auf NH ₃	3,5 L	56.6 g	3,2 L	28.4 g	3,3 L	57.1 g	3,0 L	31.2 g	
		1.05 Vol.-%		1.16 Vol.-%		1.12 Vol.-%		0.87 Vol.-%	
		NH ₃		NH ₃		NH ₃		NH ₃	
Restliches NH ₃		11.6 %		12.2 %		11.6 %		9.9 %	
Mutterlauge		2.9 ltr.		2.0 ltr.		2.7 ltr.		2.9 ltr.	
NaF (feucht)		1050 g NaF		1010 g NaF		1000 g NaF		1030 g NaF	
NaF (trocken)		750 g		730 g		750 g		740 g	
NaF-Ausbeute bezogen auf F der Ausgangs- lösung.		92 %		89.6 %		92.0 %		90.0 %	

Wie man ohne weitere es sieht, lassen sich die letzten Anteile von Ammoniak nur schlecht abbekommen. Besser gestatten sich die Verhältnisse, wenn man ausser dem Wasserdampf noch Luft einleitet oder unter Vakuum arbeitet.

Da jedoch in Op. 00 ein solches grosse Mengen an Ammoniak verbraucht werden, so lag der Gedanke nahe, nachher des ohne weitere Behandlung mit Dampf freigesetzte Ammoniak abzusaugen und der Neutralisation der Nitropnoskamsäure in Op. 00 zuzuführen. Während die anfallende Mutterlauge mit freiem Ammoniak, Ammoniakur und etwas Natriumfluorid der noch nicht zu Ende neutralisierter Nitropnoskamsäure zugemischt wird.

Apparativ war die Anlage zur Erzeugung von Natriumfluorid auf diese Weise sehr einfach. Eine Störung der Neutralisation, sowie der Werte von Nitropnoska war von vornherein ausgeschlossen, da die Menge der Ablauge der Nitropnoskamsäure 100% von der Menge des Natriumfluorids im Verhältnis zur Neutralisation von Nitropnoska vollkommen zugeführt wird. Dennoch wurde der Versuch mit verschiedenen Zusatzen von Ablauge der Nitropnoskamsäure durchgeföhrt, deren Folgendes beschrieblich ist.

Verwendung der Ablauge der Natriumfluorid zur Neutralisation von Nitropnoska.

10 Liter Ammoniakur des n. n. 10% Vol. -% NH₃ und 0.1% freies Ammoniak wurden mit 200 Liter 50 gew. Prozentsiger Natriumlage 0.1% gleichzeitiges Zusatzmutterlauge angesetzt (NH₃ Flüssig 20° C sowie den Bedingungen des späteren Betriebes entsprechend; Natriumlage gew. Temperatur).

Das ausgetrennte Natriumfluorid wurde mehrere Male Filtration durch die Ablauge der Neutralisation von Nitropnoska gegeben. (Eine Auswaschung des Natriumfluorids ist selbstverständlich nicht erforderlich.)

Die 0.1%ige Menge Ablauge des n. n. 10% Vol. -% NH₃ und 0.1% freie Ammoniak von 290 g NaF entspricht 2.0% Vol. -% NaF und 450 g NH₃ entspricht 4.0% Vol. -% NH₃.

Da in Op. 00 eine Ladungsmenge von 500 kg 0 Nitropnoska hergestellt wird, entsprechend 500 kg 0 Stickstoff, während andererseits bei einer vorgesehener Produktion von 2000 g Natriumfluorid

etwa 8,2 ccm Ablauge mit etwa 290 kg. Stickstoff entsprechend 3,6 Vol.-% N anfallen, so lässt sich ^{etwa} rund 1/240 des Stickstoffes in Nitrophoska durch Ablaugestickstoff ersetzen.

Geht man aus von 1 kg. Nitrophoskamaische bei 3 vor Di - entsprechend einem Gehalt von 17,7 - 18,0 Gew.-% Stickstoff, so lässt sich, wie eine einfache Rechnung ergibt zu 1 kg. Maische bei etwa 5 vor Di eine Ablaugemenge von etwa 19,5 ccm - entsprechend etwa 0,7 g. N - zusetzen und bis zum gewünschten Neutralisationspunkt, in dem vorliegenden Falle also bis 3 vor Di weiter Ammoniak einleiten.

Um den eventl. Einfluss auf die Zitrat- und Wasserlöslichkeit der Phosphorsäure zu prüfen, wurden dementsprechend zu je 1 kg. Maische bei 5 vor Di 20, 40 und 60 ccm Ablauge, also ~~als~~ bis zur dreifachen der errechneten Menge zugesetzt und darauf bis 3 vor Di mit Ammoniak fertigneutralisiert.

Die erhaltenen Werte an Phosphorsäure sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

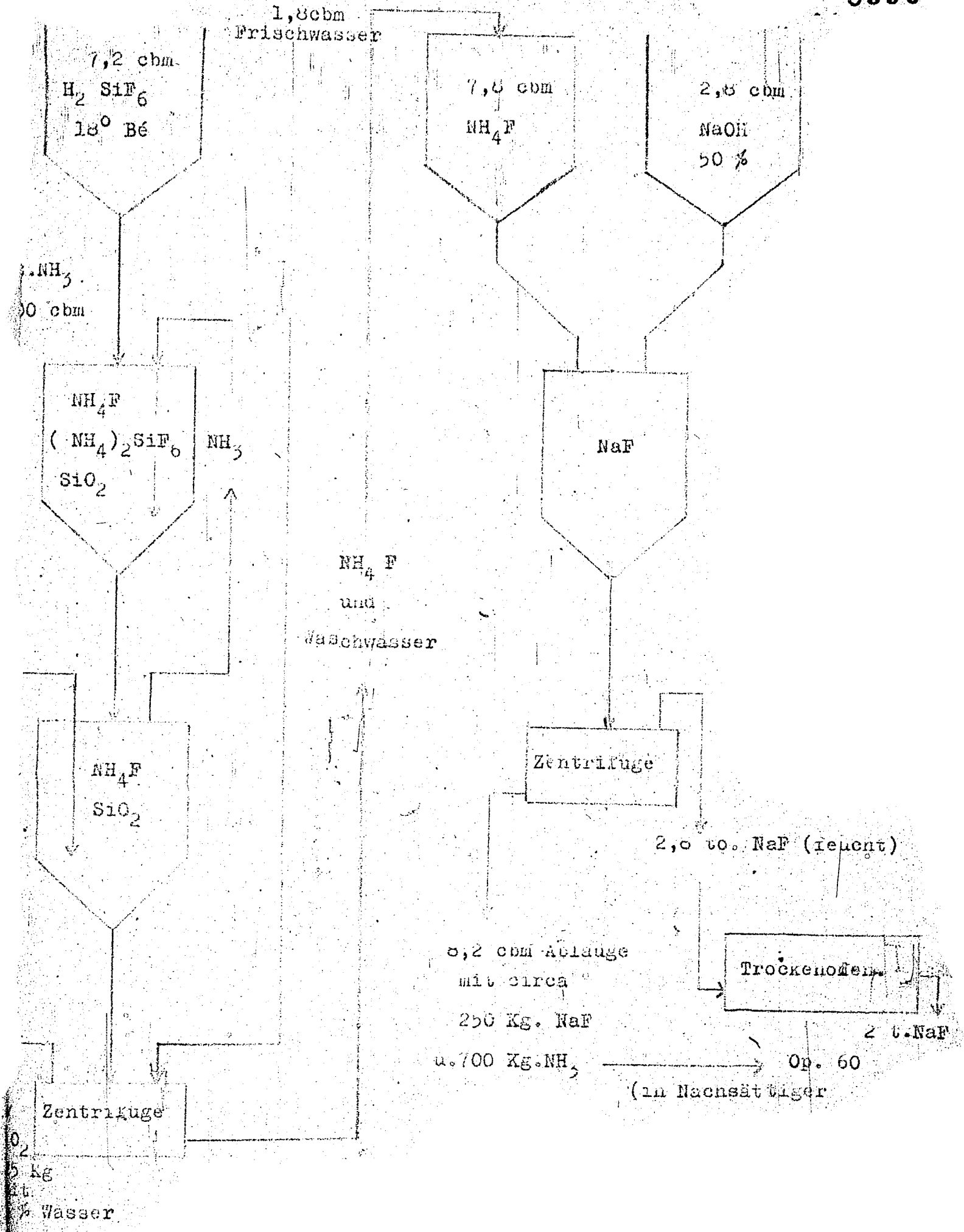
	ohne Zusatz	20 ccm Ablauge	40 ccm Ablauge	60 ccm Ablauge
0,5	18,72 %	19,72 %	21,29 %	20,38 %
0,5 el	16,57=88,7%	17,18=90,2 %	20,15=95,0 %	19,90 = 95,6 %
0,5 w	4,26=22,8%	5,04=25,6 %	5,22=24,7 %	5,99 = 28,4 %

Aus den Werten erkennt man dass keinesfalls eine Schädigung des Nitrophoskas in bezug auf die Phosphorsäure eintritt. Düngerversuche wurden nicht vorgenommen; aber auch hier ist in Anbetracht der vollkommen unbedeutenden Menge an Fluor, die mit der Ablauge in das Nitrophoska eingebracht werden, irgend eine Schädigung nicht zu befürchten. Vor allem schon deshalb nicht weil es sich um Nitrophoska (Kalkhaltig) handelt, wobei das Fluor aller Wahrscheinlichkeit nach, durch den Kalk als unlösliches Calciumfluorid festgelegt wird.

Im Weiteren folgt nun noch auf Grund der Versuche ein Schema, das die Herstellung im Grossen zeigen soll und daran anschliessend eine Kalkulation; dieses bei der Annahme einer Produktion von 2 tato NaF.

Herstellung von 2 to. Natriumfluorid :

8596



0.2
5 kg
1 l
% Wasser

NH_4F
und
Waschwasser

0,2 cbm Ablauge
mit circa
250 Kg. NaF
u. 700 Kg. NH_3

2,0 to. NaF (reagent)

Trockenofen
2 t. NaF

Op. 60
(in Nachsättiger)

Alle Behälter (außer Kieselsäurewasser, Essigsäure und Natronlauge)
 einschliesslich Ventilen und Trocknern sind geschlossen und werden
 abgedichtet. Das abgedichtete Ammoniak wird der Neutralisation am Op. 10
 zugeführt.

Darstellung von Ammoniak aus Stickstoff

Na	54 21
F	45 21
Si O ₂ ges	- 30
H ₂ N	0 012
KOH NaOH	1 04
H ₂ SO ₄	0 09
H ₂ O / 120°C	1 18

8598

G e w i n n u n d V e r l o s t e n f u r N a F .

bei 2.000 NaF

und einer Gesamtmasse von	abgezogen	von	:	87,0 %
einer Ausbeute von NH_4F	"	"	:	93,0 %
einer " " NaF	"	"	:	92,0 %

Materialkosten :

7,2 cbm H_2SiF_6 10° Be = 1,4 t H_2SiF_6 à RM 70.- =	RM 93,00
100 kg NH_3 à 15 Pf =	" 15.-
2,0 cbm NaOH 50 Gew.-% = 2,1 t NaOH à RM 63.- =	" 132,45
	<u>RM 240,45</u>

Löhne :

3 x 2 Mann (Stunde à RM 1 50) " 72.-

Reparatur :

" 50.-

Energie :

500 kWh à 1,8 Pf = " 9,00

Wasser :

" 20.-

Gas :

" 1,00

RM 200,05

Gewinnungspreis für 1 t NaF RM 101,00

Müller

10.4.40.