

Hundezähne sind eine Form des krystallisierten Salmiaks, die besonders in England beliebt ist. Läßt man den Salmiak unter Zusatz von Salzsäure krystallisieren und sorgt durch Anwenden verhältnismäßig dünner Lösungen in großen Bottichen und Einhängen von Bleistreifen für sehr langsame Krystallisation, so scheidet sich der Salmiak in großen, eigenartig geformten, hakenförmig gebogenen, den Hundezähnen ähnlichen Krystallen aus. Auch sie dienen ausschließlich für die Verzinkung, leisten aber nicht mehr als gewöhnlicher Salmiak. Vielleicht verdampfen sie etwas langsamer auf dem geschmolzenen Zinkbad als der gewöhnliche krystallisierte Salmiak, was die Vorliebe mancher Verbraucherkreise für dieses sehr teure Produkt erklären mag.

Salmiakschlacke ist ein Abfallprodukt der Verzinkereien. Sie enthält außer  $NH_4Cl$  und  $ZnCl_2$  noch metallisches Zink. Größere Stücke davon lohnt es sich mechanisch abzutrennen. Im allgemeinen löst man nach Entfernung des Salmiaks (mit Wasser) in  $HCl$  und erhält durch Krystallisation sog. Lötsalz (Doppelsalz von  $ZnCl_2$  und  $NH_4Cl$ ). Verzichtet man auf die gesonderte Gewinnung des Salmiaks, so kann man alles auf Lötsalz verarbeiten.

**5. Ammoniumchromat** s. Chromverbindungen.

**6. Ammoniumfluorid.** Fluorammonium wird durch Einleiten von Flußsäure in Salmiakgeist erzeugt. Dampft man die Lösung bei  $40^{\circ}$  ein, so entsteht  $NH_4F \cdot HF$ . Nach W. MILLS (*D. R. P.* 94849) sublimiert man ein inniges, fein gepulvertes Gemisch aus  $(NH_4)_2SO_4$  und  $CaF_2$  langsam bei über  $350^{\circ}$ . Als Unterteil der Retorte verwendet man mit Gips verkleidetes Gußeisen, als Haube Blei, das gut gekühlt werden muß. Das gewonnene  $NH_4F$  enthält stets Spuren von  $(NH_4)_2SO_4$ .

Ammoniumfluorid krystallisiert in hexagonalen Blättchen und zerfließt an feuchter Luft. In Alkohol ist es wenig löslich. Das saure Salz  $NH_4F \cdot HF$ , rhombische Prismen, ist an der Luft haltbarer.  $NH_4F$  kommt in Flaschen aus *Pb* oder Guttapercha in den Handel. Es dient zur Glasätzung und wird in der Färberei für Beizzwecke sowie in der chemischen Industrie zum Aufschließen von Mineralien benutzt.

**7. Ammoniumformiat** s. Ameisensäure.

**8. Ammoniumjodid** s. Jodverbindungen.

**9. Ammoniummolybdat** s. Molybdänverbindungen.

**10. Ammoniumnitrat.** Das gebräuchlichste Verfahren zur Darstellung von Ammoniakalpeter,  $NH_4NO_3$ , ist die Neutralisation von Salpetersäure mit Gaswasser oder Salmiakgeist. Nach ESCALES benutzt man in der Staatspulverfabrik zu Lille gelbe Salpetersäure von  $36^{\circ}$  oder  $39-40^{\circ}$  Bé und läßt zu dieser in Steinzeugbehältern von 200 l Inhalt Gaswasser von  $22^{\circ}$  Bé langsam zufließen. Nach dem Abkühlen fällt man etwaige  $H_2SO_4$  mit  $Ba(OH)_2$ , engt die geklärte Lösung auf  $35-36^{\circ}$  Bé ein, gibt noch 0,5%  $NH_3$  zu und läßt unter Umrühren krystallisieren. Das Salz wird durch Schleudern bis auf 2%  $H_2O$  entwässert. GUTTMANN (ESCALES, Ammoniakalpetersprengstoffe, Leipzig 1909, 24) empfiehlt, rückgekühlten  $NH_3$ -Dampf durch Tontöpfe (Turills) zu leiten, die mit  $HNO_3$  der *D* 1,22 beschickt sind. Die Säure läuft von einem Gefäß ins andere über, dem  $NH_3$ -Dampf entgegen. Die gesättigte Lösung wird konzentriert und in bleiausgekleideten Holzgefäßen zur Krystallisation gebracht. F. A. BÜHLER (*Chemische Ind.* 1911, 210) beschreibt die Ammoniakalpeterfabrik in Notodden, in der  $HNO_3$  aus Luftstickstoff und Salmiakgeist verwendet werden. Die Fabrikation deckt sich sinngemäß mit derjenigen von  $NH_4Cl$ . Eine Eigentümlichkeit ist die Trocknung des Salzes, die durch Verblaser mit heißer Luft ausgeführt wird.

Nach RUDELOFF (*D. R. P.* 166 427 [1904]) gewinnt man  $NH_4NO_3$  aus der beim Denitrieren entstehenden Salpetersäure, indem man diese, solange sie noch Dampfform hat, mit  $NH_3$ -Wasser mischt. Man spart dabei die Kondensation der  $HNO_3$  und nutzt die Dampfwärme aus.

Hiernach kommen für die technische Gewinnung von Ammonnitrat aus freiem Ammoniak und freier Salpetersäure folgende prinzipiellen Methoden in Betracht: es werden zum neutralen Salz vereinigt:

1. Salpetersäure in Lösung mit Ammoniak in Lösung,
2. Salpetersäure in Lösung mit Ammoniak in Gasform,
3. Salpetersäure in Gasform mit Ammoniak in Lösung,
4. Salpetersäure in Gasform mit Ammoniak in Gasform.

Jede dieser 4 Möglichkeiten läßt sich zu einem technischen Verfahren ausbilden und ist auch mit mehr oder weniger Erfolg verwendet worden. Am meisten haben die beiden ersten Methoden Verwendung gefunden.

1. Herstellung von Ammonnitrat aus Salpetersäure in Lösung und Ammoniak in Lösung. Als Ausgangsmaterial kommt verdünnte Salpetersäure (Abfallsäure) und entweder *konz.* Gaswasser oder sog. Salmiakgeist in Frage. Im ersten Falle muß die Neutralisation besonders vorsichtig geschehen, weil die im Gaswasser enthaltenen Verunreinigungen sehr leicht Zersetzung und damit Verlust an Salpetersäure hervorrufen. Man verfährt am besten so, daß man von einem vorhandenen Reste der Nitratlösung ausgeht und nun abwechselnd oder kontinuierlich kleine Mengen von wässriger Salpetersäure und wässrigem Ammoniak unter guter Kühlung hinzutreten läßt, wobei man Sorge trägt, daß der Neutralitätspunkt möglichst wenig verlassen wird. Die Salpetersäure wird in einer Anzahl von Tongefäßen gelagert, die miteinander und mit einer Zuflußleitung zu der Einstell-(Neutralisier)station verbunden sind. Die Ammoniaklösung befindet sich in einem eisernen Kessel. Säure- und Ammoniakstation sind am besten auf einer hohen Bühne aufgestellt, so daß die Flüssigkeiten natürliches Gefälle zu ihrer Verwendungsstelle haben. Das Zusammenbringen erfolgt in wassergekühlten Gefäßen aus Ton oder emailliertem Gußeisen derart, daß die Rohre unterhalb des Flüssigkeitsspiegels münden. Eine besondere Rührereinrichtung ist nicht notwendig. Man stellt die relativen Mengen so ein, daß die Lösung möglichst immer neutral bleibt. Schließlich erfolgt unter Umrühren von Hand die SchlußEinstellung, wobei man eine ganz schwach alkalische Reaktion der Lösung erzielen soll. Darauf wird die Hauptmenge der Salzlösung abgezogen. Sie gelangt entweder in ein Klärgefäß, aus welchem die Eindampfvorrichtung nach Bedarf gespeist wird, oder durch eine Filterpresse hindurch nach der Verdampferstation.

2. Hat man das Ammoniak in Gasform, die Salpetersäure in wässriger Lösung, wie z. B. beim OSTWALD-Prozeß (s. Salpetersäure), so verfährt man zweckmäßig in folgender Weise: Aus dem Vorratsgasometer saugt ein kleiner Kompressor das trockene Ammoniakgas an und komprimiert es auf einen konstanten Druck von etwa 0,5–1 *Atm.*; der Überschuß fließt durch ein regelbares Umlaufventil immer wieder in die Saugleitung zurück. Das Einstellgefäß ist ganz ähnlich wie bei der 1. Methode gebaut und enthält wieder eine größere Menge neutrale Salzlösung, der laufend eine passende Menge Salpetersäure zugeführt wird. Gleichzeitig tritt das komprimierte Ammoniakgas, durch ein Ventil regelbar und durch einen am Fuße des Eintrittsrohres angebrachten gezahnten Trichter gut verteilt, in die Flüssigkeit ein und wird hier sofort ohne Rest verschluckt. Hierbei muß in ganz besonderem Maße für gute Kühlung Sorge getragen werden, da außer der Neutralisationswärme auch die Lösungswärme des Ammoniaks abgeführt werden muß.

3. Die 3. Methode wird überall dort angewendet, wo Salpetersäuredämpfe absorbiert werden sollen. Man leitet die Gase durch Tongefäße mit breiten Böden oder durch Steinzeugtürme mit Füllung und führt eine Ammoniaklösung, die immer in der Nähe des Neutralitätspunktes gehalten wird, ihnen in guter gegenseitiger Verteilung entgegen (BIRKELAND, *Norw. P.* 17287 [1906]).

4. Die 4. Bildungsmethode für Ammonnitrat aus Salpetersäure und Ammoniak, beides in Gasform, hat ihre besonderen Schwierigkeiten insofern, als sie die Kühlung und Abscheidung von festen Partikelchen in einer Gasphase einbegreift. Sie hat daher technisch ihre volle Auswertung noch nicht gefunden, obgleich die Vorteile (Wegfall der Eindampfvorrichtung) nicht gering sind. Nur gelegentlich, z. B. bei fehlerhaft geleitetem Betriebe des OSTWALD-Prozesses, hat sie sich eingestellt, wenn nämlich infolge von Undichtigkeiten freies Ammoniakgas mit Salpetersäuredämpfen zusammentraf. Die dabei entstehenden sehr reinen und weißen Salzmassen führen nicht selten zu Verstopfungen der betreffenden Apparateile.

Bei allen 4 Möglichkeiten ist die durch die Reaktion entwickelte Wärmemenge sehr groß, weshalb verschiedene Vorsichtsmaßregeln am Platz sind. Um beim Arbeiten mit Lösungen mit der Verdünnung nicht zu weit gehen zu müssen, hält man sich im 1. Fall möglichst nahe dem Neutralitätspunkt. Im 2. Fall wurde vorgeschlagen (*D. R. P.* 299 602), die Salpetersäure mit *konz.* Ammonnitratlösung zu verdünnen und dann das Ammoniakgas einzuleiten; die Reaktionswärme entfernt man dadurch, daß man einen Teil der Nitratlösung im ständigen Kreislauf kühlt. Statt also allmählich auf eine *konz.* Lösung hinzuarbeiten, wendet man von vornherein Ammonnitratlösungen an und vermeidet das nachträgliche Verdampfen großer Wassermengen.

Durch einen schon bei der Herstellung von Salmiak angegebenen Kunstgriff läßt sich die Wärmetönung in eine negative umwandeln, wenn man nämlich das  $NH_3$  als Carbonat oder Carbat einführt (*D. R. P.* 358 123).

In den drei ersten Fällen wird das Ammonnitrat zunächst nur in Form einer mehr oder weniger *konz.* Lösung erhalten. Um das feste Salz in reiner Form daraus auszuscheiden, muß man die Lösung nach Klärung oder Filtration noch eindampfen. Das Klären erfolgt in großen Bottichen, die eine oder mehrere Tagesleistungen aufnehmen und abwechselnd gefüllt und entleert werden, so daß die Lösung mehrere Tage zum Absitzen Zeit hat. Der Schlamm wird gelegentlich durch eine Filterpresse gegeben, oder aber man schickt die ganze Menge Lösung durch Filterpressen.

Die Gewinnung des festen Salzes aus der gereinigten Lösung kann nun auf mehrerlei Art geschehen:

1. Man dampft die Lösung zunächst so weit ein, bis eine Probe beim Anblasen der Oberfläche eine Salzhaut entstehen läßt. Diese *konz.* Lösung gibt man in Krystallisierbottiche und läßt erkalten, wobei sich das Salz durch die ganze Flüssigkeit hindurch in wohlausgebildeten, langen Krystallnadeln ausscheidet. Nach Beendigung des Kühlprozesses wird das Salzgut mittels gelochter Löffel ausgeschöpft und in einer Zentrifuge von der anhängenden Mutterlauge befreit. Die Mutterlauge wird zum Ansetzen der neuen Salzlösung verwendet. Die Vorteile dieses Verfahrens sind im wesentlichen: billige Beschaffung der Einrichtung, Erzielung eines sehr reinen Produktes auch bei Verwendung von recht unreinem Ausgangsmaterial, Erzielung von größeren Krystallen, die sich leicht trocknen lassen, Einfachheit der Apparatur (für ungeübte Hände); Nachteile: Leistungsfähigkeit begrenzt, viel Handarbeit.

2. Man bringt die gereinigte Salzlösung in emaillierte Gußeisenpfannen mit Rührwerk, welche mit einer Luftpumpe in Verbindung stehen und mittels gespannten Dampfes geheizt werden. Das Rührwerk unterstützt zunächst die rasche Verdampfung des Lösungswassers. Später nach Ausscheidung des ersten Salzes hat es den Zweck, das Zusammenballen zu verhindern und ein gleichmäßig fein gekörntes Produkt erzielen zu lassen. Die Verdampfung wird bis zum letzten Rest Wasser fortgesetzt, und man erhält also die ganze Menge Lösung als festes Salz. Dies ist bei reiner, frisch filtrierter Salzlösung ganz unbedenklich: man erhält ein völlig klarlösliches Nitrat von äußerstem technischen Reinheitsgrad (für Sprengstoffe), vorausgesetzt

nur, daß man hinreichend schnell arbeitet und vor allem für ein gutes und gleichmäßiges Vakuum sorgt. Nach Beendigung des Verdampfprozesses öffnet man die Pfanne und entleert sie, entweder durch Kippen des ganzen Gefäßes, wobei das Salz durch eine Austragsöffnung in eine darunter gestellte Transportrinne fällt, oder aber bei feststehendem Eindampfgefäß durch Ausrühren durch die Austragsöffnung.

3. Im Gegensatz zu diesen erprobten diskontinuierlichen Eindampfmethodebenutzt man neuerdings kontinuierliche Salzgewinnung. Die in der Einstellstation hergestellte Nitratlösung wird in einem Vakuumeindampfapparat beliebiger Konstruktion auf eine höhere Konzentration gebracht und gelangt dann in einen zweiten Vakuumapparat, in welchem sich das feste Salz auf geheizten Trommeln in dünner Kruste abscheidet. An die langsam sich drehende Trommel legen sich Messer an und entfernen das Salz, welches alsdann durch einen kontinuierlichen Austragapparat ins Freie geschafft wird. Die Vorteile dieses Verfahrens sind: beliebige Leistungsfähigkeit, Verringerung der Handarbeit; Nachteile: hoher Anschaffungspreis, kompliziertere maschinelle Apparatur. Daß man auch hiermit ein vorzügliches Produkt erzielen kann, trotzdem das Salz mit vielem ungeschützten Eisen in Berührung kommt, hat die Praxis bewiesen.

Das auf irgend eine der angegebenen Herstellungsweisen erhaltene Ammonitrat erfährt vor dem Verpacken noch eine Nachtrocknung, am besten im Muldentrockner, und gelangt dann sofort zur Verpackung in feuchtigkeitsdichte Versandgefäße.

Eine Anzahl von Vorschlägen läuft darauf hinaus,  $NH_4NO_3$  durch Umsetzung von Natriumnitrat mit Ammoniumsalsen herzustellen, u. zw. bedient man sich mit Vorliebe des  $(NH_4)_2SO_4$ . KARL ROTH (*D. R. P.* 149 026 [1903]) hat gefunden, daß die Umsetzung nicht glatt verläuft, sondern daß sich Doppelsalze bilden, die 20% des  $NaNO_3$  und die entsprechende Menge  $(NH_4)_2SO_4$  beanspruchen. Er wendet daher einen Überschuß von  $NaNO_3$  an und erzielt bei dem Verhältnis 1 Mol.  $(NH_4)_2SO_4$  zu 4 Mol.  $NaNO_3$  eine Umsetzung des ersteren von 98%. Das Verfahren wird entweder durch Lösung der Salze in  $H_2O$  unter Erhitzen oder durch vorsichtiges Zusammenschmelzen ausgeführt. E. NAUMANN (*D. R. P.* 166 746 [1903]) trennt die heiße, wässrige Lösung der Salze zunächst vom  $Na_2SO_4$ , kühlt dann so weit ab, daß sich im wesentlichen  $Na(NH_4)SO_4$  abscheidet, und kühlt darauf die von dem Salze abgezogene Lösung gegebenenfalls nach vorgängigem Eindampfen schnell ab zwecks Ausscheidung von nahezu reinem  $NH_4NO_3$ .

Nach dem *D. R. P.* 259 995 [1911] desselben Erfinders wird das bei der fraktionierten Krystallisation und aus den Mutterlaugen durch tieferes Abkühlen erhaltene Gemenge von  $NH_4NO_3$  und  $(NH_4)NaSO_4$  mit Betriebsmutterlaugen, die arm an  $NH_4NO_3$  sind, bei einer solchen Temperatur verrührt, daß man eine mit  $NH_4NO_3$  gesättigte Lösung von 25–40° erhält. Diese trennt man von dem zurückbleibenden Doppelsalz von  $(NH_4)_2SO_4$  und  $NH_4NO_3$  und kühlt sie ohne weiteres oder nach  $H_2O$ -Zusatz auf gewöhnliche Temperatur ab. Will man das letztgenannte Doppelsalz ebenfalls mit umsetzen, so muß man die Bestandteile des Gemisches erst bei 75° aufeinander wirken lassen und vom abgeschiedenen  $(NH_4)_2SO_4$  trennen. Eine bei 18° mit  $NH_4NO_3$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  und  $NaNO_3$  gesättigte Lösung enthält auf 100 Tl.  $H_2O$  150 Tl.  $NH_4NO_3$ , 23 Tl.  $(NH_4)_2SO_4$  und 82 Tl.  $NaNO_3$ . Sie scheidet beim Abkühlen nur  $NH_4NO_3$  aus. Mutterlaugen, die auf 100 Tl.  $H_2O$  nicht mehr als 75 Tl.  $NaNO_3$  enthalten, scheiden auch beim Abkühlen auf 0° kein  $NaNO_3$ , sondern nur Gemische von  $HH_4NO_3$  und  $(NH_4)_2SO_4$  ab.

Nach R. WEDEKIND & CO. (*D. R. P.* 184 144 [1905]) wird die Umsetzung wie bei ROTH mit einem Überschuß von  $NaNO_3$  vorgenommen. Darauf dampft man die Lösung so weit ein, daß sie bei 50° oder mehr mit  $NaNO_3$  gesättigt ist. Nun kühlt man sie bis nahe zum Beginn der  $NH_4NO_3$ -Abscheidung, trennt von den

ausgeschiedenen *Na*-Salzen und verdünnt mit so viel  $H_2O$ , daß bei weiterer Abkühlung auf Zimmertemperatur alle noch vorhandenen *Na*-Salze gelöst bleiben und sich nur reines  $NH_4NO_3$  abscheidet.

ROTH (*D. R. P.* 48705) und FAIRLEY (*E. P.* 1667 [1896]) wollen das durch Umsetzung gewonnene Salzgemisch durch Ausziehen mit Alkohol trennen. CRAIG (*D. R. P.* 92172) benutzt für den gleichen Zweck flüssiges  $NH_3$ , in dem sich nur  $NH_4NO_3$  löst.

Ein Gemisch von  $NH_4NO_3$  und  $NaNO_3$  stellt J. V. SKOGLUND (*D. R. P.* 127 187 [1901]) her, indem er nach Beseitigung der Hauptmenge des durch die doppelte Umsetzung entstandenen  $Na_2SO_4$  die noch in Lösung vorhandene  $H_2SO_4$  als schwer lösliches Salz niederschlägt und die Mutterlauge zur Krystallisation eindampft.

R. LENNOX (*D. R. P.* 96689) empfiehlt, ein geeignetes Gemisch von  $NaNO_3$  und  $(NH_4)_2SO_4$  im Vakuum zu destillieren.

CAMPION und TENISON-WOODS (*E. P.* 15726 [1890]) wenden statt  $(NH_4)_2SO_4$   $NH_4Cl$  an, FRETHER und COCKSEGE (*D. R. P.* 349 266)  $NH_4HCO_3$ ; DYES (*E. P.* 15391 [1908]), NYDEGGER und WEDEKIND (*E. P.* 20907 [1909]) und HENRY (*E. P.* 19141 [1910]) benutzen  $Ca(NO_3)_2$ , GALLOWAY (*E. P.* 10137 [1899])  $Sr(NO_3)_2$  an Stelle von  $NaNO_3$ .

Um das  $NH_3$  unmittelbar aus Destillationsgasen als Nitrat zu gewinnen, wäscht WALTER FELD (*D. R. P.* 177 172 [1905]) die  $NH_3$ - und  $CO_2$ -haltigen Gase mit Lösungen von Alkali- oder Erdalkalinitraten und behandelt die gesättigten Lösungen nachher nochmals mit  $CO_2$  allein. Nach *D. R. P.* 178 620 [1905] reinigt man die Gase vor dem Waschen mit der Nitratlösung erst von  $H_2S$ . Man absorbiert z. B.  $NH_3$  und  $CO_2$  in Erdalkali- oder *Mg*-Salzlaugen und treibt sie, nunmehr frei von  $H_2S$ , aus diesem durch Erhitzen wieder aus, um sie dann mit den Nitratlösungen zu waschen. Ähnlich ist das *F. P.* 417 505 [1910] vom Steinkohlenbergwerk Lothringen und F. UHDE.

Das Ammoniumnitrat ist ein farbloses, gewöhnlich rhombisch krystallisierendes Salz von *D* 1,64–1,79, schmilzt bei  $166^\circ$  und zerfällt bei  $185^\circ$  in  $H_2O$  und  $N_2O$  (Lachgas). Das Salz ist an der Luft zerfließlich und löst sich in  $H_2O$  unter erheblicher Wärmeaufnahme. Beim Lösen von 6 Tl. Salz in 10 Tl.  $H_2O$  sinkt die Temperatur um etwa  $27^\circ$ .

Die Löslichkeit in Wasser ergibt sich aus folgender Tabelle:

100 g $H_2O$ lösen bei											
0°	12°	25°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	
118	153	214	242	297	Mulder { 365	440	525	} 580	740	871 g Salz.	
					Schwarz { 344	421	499				
100 g der gesättigten Lösung enthalten bei											
0°	12°	25°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	
54,2	60,5	68,2	70,8	74,8	Mulder { 78,5	81,5	84,0	} 85,3	88,1	89,7 g Salz.	
					Schwarz { 77,5	80,8	83,3				

Das Ammoniumnitrat wird vorwiegend zur Herstellung von Sicherheitsprengstoffen (s. Explosivstoffe) und für Mischdünger (Leunasalpeter, Ammonsulfatsalpeter  $2NH_4NO_3 + (NH_4)_2SO_4$ , Kaliammonsalpeter) und daneben noch zur Erzeugung von  $N_2O$  verwendet. Für die Gewinnung der Mischdünger werden Lösungen von Ammonnitrat mit festem Ammonsulfat innig gemischt und die breiartige Masse mittels Düsen in das Lagersilo gespritzt.

**11. Ammoniumperchlorat** s. Chlorate.

**12. Ammoniumpersulfat** s. Persulfate.

**13. Ammoniumphosphat**  $(NH_4)_2HPO_4$ . Zur Gewinnung desselben wird nach LAGRANGE (LUNGE-KÖHLER II, 450) Phosphorit mit  $H_2SO_4$  aufgeschlossen und das Gut mit heißem Wasser systematisch ausgelaugt. Hat man die Lösung auf  $25^\circ$  *Bé*