

ausfiel. Das Öl erstarrte bald zu einer Masse weißer Krystalle, die auf Ton abgepreßt, dann in wenig Alkohol gelöst und durch Zusatz von Wasser wieder gefällt wurden. Die Ausbeute war 0.4 g.

0.1072 g Sbst.: 0.0706 g CO₂, 0.0143 g H₂O. — 0.0993 g Sbst.: 0.1669 g AgBr.

C₆H₅O₂Br₃. Ber. C 17.81, H 1.48, Br 71.21.

Gef. » 17.96, » 1.49, » 71.52.

Das Lacton hat den Schmp. 84—85°; es krystallisiert in sternförmig vereinigten Nadeln, die in Wasser fast nicht, in organischen Solvenzien dagegen leicht löslich sind.

46. O. Kühling: Ueber die aus Erdalkalicarbonaten, Kohle und Stickstoff entstehenden Produkte.

(Eingegangen am 11. Januar 1907.)

Die auf Ideen von Thomson, Fownes und Young, sowie Bunsen und Playfair beruhenden Verfahren, elementaren Stickstoff durch Vermittlung von Kohle und stark basischen Metalloxyden oder -carbonaten in Stickstoffverbindungen zu verwandeln, haben trotz zahlreicher Verbesserungsvorschläge nennenswerte technische Erfolge nicht erzielt, auch dann nicht, als Margueritte und Sourdeval im Jahre 1862 auf die bedeutenden Vorteile hinwiesen, welche erzielt werden, wenn man an Stelle der bis dahin fast ausschließlich verwendeten Pottasche mit Bariumcarbonat arbeitet. Erst als A. Frank und N. Caro¹⁾ an Stelle des Alkali- bzw. Erdalkali-Kohle-Gemisches die Carbide der Metalle unter bestimmten Bedingungen (Anwendung von feuchtem Gas, Zusatz von Oxyden, Hydroxyden, Carbonaten und in der Hitze dissoziierenden Salzen) in elementarem Stickstoff erhitzen, gelang es, die Reaktionstemperatur so weit herabzudrücken, daß der Verbrauch an apparativem Material genügend verringert wurde, um die entstehenden Produkte zu Preisen herzustellen, durch welche sie in Wettbewerb mit den auf anderen Wegen gewonnenen treten konnten. Das Frank-Carosche Verfahren wurde weiterhin verbessert durch die Polzeniuszschsche Entdeckung²⁾, daß durch Vermischen der Carbide mit einem Bruchteil ihres Gewichts an Metallchloriden die Reaktionstemperatur noch eine weitere, sehr erhebliche Herabsetzung erfährt. Nach Carlson³⁾ erzielt man eine noch stärkere Verminderung der

1) D. R. P. No. 88363, 92587, 95660, 108971, 116087, 116088.

2) D. R. P. No. 163320

3) Chemiker-Zeitung 1906, 1261.

zur Föhrleitung die Reaktion erforderlichen Temperatur, wenn man an Stelle der Chloride den Carbiden Fluorcalcium zusetzt; das so abgeänderte Verfahren soll außerdem den Vorteil besserer Ausbeuten und haltbarer Produkte bieten.

Bis zur Aufklärung des bei der Stickstoffbindung ablaufenden Vorgangs durch Frank und Caro ¹⁾ hatte man allgemein angenommen, daß die entstehenden Stickstoffverbindungen ausschließlich Cyanide darstellten; erst durch die genannten Autoren wurde der Sachverhalt dahin aufgeklärt, daß, genügend hohe Temperaturen vorausgesetzt, aus Alkalibasen, Kohle und Stickstoff ausschließlich Cyanid ²⁾, bei Verwendung von Barium ein Gemenge von Cyanamidsalz und Cyanid mit überwiegender Mengen des letzteren und aus Calciumverbindungen fast oder ganz ausschließlich Calciumcyanamid, der sogenannte Kalkstickstoff des Handels, entsteht. Die Annahme liegt nahe, daß die Tendenz zur Bildung von Cyanid bezw. Cyanamidsalz von dem mehr oder minder elektropositiven Charakter des metallischen Bestandteils allein abhängig sei, sie scheint aber nicht richtig zu sein; vielmehr scheint die Natur des entstehenden Produkts nur zum Teil eine Funktion des Charakters des Metalls zu sein, andererseits aber auch von der Temperatur abzuhängen ³⁾. Eine Illustration dieser Anschauung liefern die D. R.-Patente 126241 ⁴⁾ und 148061 ⁵⁾, nach denen man bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf ein Gemenge von Alkalimetall mit der zur Cyanidbildung erforderlichen Menge Kohle bei Temperaturen unter 600° Cyanamidsalz erhält, welches sich bei weiterem Erhitzen auf ca. 800° mit der noch vorhandenen Kohle im Sinne der bereits von Drechsel ⁶⁾ studierten Reaktion: $\text{CN}_2\text{Na}_2 + \text{C} = 2\text{CNNa}$ zu Cyanid verbindet. Da Drechsel nachgewiesen hat, daß auch in umgekehrter Richtung Alkalicyanide durch Erhitzen mit Natrium im Stickstoffstrom in Alkalicyanamide übergehen ⁷⁾, so liegt hier ein umkehrbarer Prozeß vor, dessen Gleichgewicht von den Mengenverhältnissen der Komponenten- und der Temperatur abhängig ist. Daß auch zwischen Erdalkalicyaniden und -cyanamiden ähnliche Beziehungen bestehen, ist zwar wahrscheinlich, aber bisher nur soweit erwiesen, als Drechsel beim Erhitzen von Bariumoxycyanid und beim Leiten von Cyangas über erhitztes Bariumamalgam Cyanamidsalz erhielt ⁸⁾. Die Rückverwand-

¹⁾ D. R. P. No. 108971. ²⁾ Zeitschr. für angew. Chem. **1906**, 1577.

³⁾ Vergl. Zeitschr. für angew. Chem. **1906**, 1577.

⁴⁾ Chemisches Zentralbl. **1901**, II, 1184.

⁵⁾ Chemisches Zentralbl. **1904**, I, 64.

⁶⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **21**, 90.

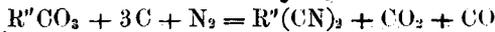
⁷⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **21**, 82.

⁸⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **21**, 87.

lung in Bariumcyanid¹⁾ ist bisher nicht durchgeführt; ebensowenig liegen Untersuchungen über die entsprechenden Calciumverbindungen vor.

Wenn nun auch aus den vorliegenden Mitteilungen bereits erhellt, daß einmal die Tendenz zur Bildung von Cyanamidsalz bei gleichen Temperaturen von den Alkalien über die Barium- zu den Calciumverbindungen, die Tendenz zur Bildung von Cyaniden aber in umgekehrter Richtung ansteigt, so liegen doch zahlenmäßige Belege für diese Tatsachen in der Literatur bisher nicht vor. Ich habe geglaubt, mit Rücksicht auf die technische Wichtigkeit der Prozesse diese Lücke ausfüllen zu sollen, und teile die bisherigen Ergebnisse meiner Arbeiten im folgenden mit.

Ich habe zunächst die relativen Mengen von Erdalkalicyanid bzw. -cyanamid festgestellt, welche bei Temperaturen von 900—1400° entstehen. Um jede Beeinflussung der Resultate durch Verunreinigungen zu vermeiden, habe ich nicht mit den Carbiden gearbeitet, sondern die reinen Carbonate des Bariums, Strontiums und Calciums (Mercksche Präparate für analytische Zwecke) mit Zuckerkohle (Kahlbaum) im Verhältnis von 1 Molekel zu 3 Atomen möglichst fein gepulvert und sorgfältig gemischt und die Mischung, deren Komponenten in dem durch die Gleichung



gegebenen Verhältnis standen, zunächst ohne weitere Zusätze, dann nach dem Verfahren des D. R. P. No. 163320 unter Zusatz von 10 pCt. ihres Gewichts von dem (wasserfreien) Chlorid des gleichen Metalls und schließlich, als sich herausstellte, daß die Calciumcarbonat-Kohle-Gemische auch bei diesem Zusatz selbst bei 1400° nur ganz minimale Ausbeuten lieferten, unter Zusatz von 30 pCt. Chlorid der Einwirkung von Stickstoff ausgesetzt.

Es wurden stets Parallelversuche mit scharf getrocknetem und feuchtem Stickstoff angestellt. Bei den Versuchen mit trockenem Gas wurde das Substanzgemisch vor der Behandlung mit Stickstoff anhaltend bei 135—140° getrocknet. Das verwendete Gas war Bombenstickstoff, der abgesehen von den seltenen Luftgasen etwas Sauerstoff und Kohlensäure enthielt und von diesen befreit wurde, indem er zunächst durch drei mit 50-prozentiger Kalilauge gefüllte Waschflaschen und dann über mehrere, im Verbrennungsofen erhitzte, frisch reduzierte Kupferspiralen geleitet wurde. Der Gasstrom passierte dann drei weitere Waschflaschen, welche je nach den Versuchsbedingungen mit konzentrierter Schwefelsäure oder von Kohlendioxyd befreitem, destilliertem Wasser gefüllt waren, und strich dann über das Carbonat-Kohle-Gemisch, das in einem Schiffchen aus unglasiertem Porzellan

¹⁾ Die Umwandlung durch Schmelzen mit Soda oder Kochsalz kommt wegen des Einflusses des Alkalimetalls hier nicht in Frage.

im Innern eines Porzellan- bzw. Metallrohrs im elektrischen Röhrenofen erhitzt wurde. An dieses Rohr schloß sich noch eine mit konzentrierter Schwefelsäure bzw. destilliertem Wasser gefüllte Gaswaschflasche.

Ich hatte ursprünglich beabsichtigt das Erhitzen in Röhren aus Marquartscher Masse vorzunehmen; es zeigte sich aber, daß dieses Material für den vorliegenden Zweck zu durchlässig ist, da selbst gegen einen ziemlich lebhaften Stickstoffstrom Luftsauerstoff in das Rohr hineindiffundierte und, bevor die Reaktion eintrat, die Kohle im Schiffchen vollständig verbrannte. Die Versuche wurden deshalb bei den Temperaturen bis 1250° im glasierten Porzellanrohr, beim höheren Erhitzen in einem Platinrohr ausgeführt, welches mir von der Firma W. C. Heraeus leihweise zur Verfügung gestellt war. Für diese große Liebenswürdigkeit möchte ich der genannten Firma auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausdrücken.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß der von den Beimengungen befreite Stickstoff in ziemlich lebhaftem Strom zunächst bei gewöhnlicher Temperatur über das Substanzgemisch geleitet wurde. Dann wurde der Ofen allmählich auf das gewünschte Temperaturintervall gebracht und stets eine Stunde lang auf diesem erhalten. Nach Beendigung des Erhitzens wurde noch solange Stickstoff durchgeleitet, bis der Ofen auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt war; dann der Inhalt des Schiffchens rasch gepulvert, in sorgfältig getrocknete, dicht verschließbare Fläschchen gebracht und möglichst bald analysiert.

Zur Temperaturmessung diente ein geeichtes Platin-Platinrhodium-Element und ein mit Millivolt- und Temperaturskala versehenes Galvanometer, dessen Angaben in dem in Betracht kommenden Temperaturgebiet durch häufiger wiederholte Bestimmung des Schmelzpunktes von reinem Golddraht nachgeprüft wurden. — Das Thermoelement war an der Außenseite des Porzellan- bzw. Platinrohrs mittels Platindrähten befestigt; die Lötstelle befand sich in der Mitte des Ofens. Die abgelesenen Temperaturen stimmen nicht genau mit den im Innern des Rohres herrschenden überein; ich habe mich aber durch einen besonderen, mit Hilfe eines zweiten Pyrometers durchgeführten Versuch überzeugt, daß die Differenzen nicht erheblich sind und 10° nicht übersteigen. — Die Schenkel des Thermoelements steckten in dümmwandigen Röhren aus Marquartscher Masse, die eine gute Isolierung der Schenkel voneinander und den zum Befestigen dienenden Drähten und Schutz gegen den schädlichen Einfluß der oberhalb 1200° erweichenden Glasur des Porzellanrohres boten.

Zur Bestimmung des Cyanamids im Kalkstickstoff empfiehlt Perotti¹⁾ die Substanz 12 Stunden mit kaltem Wasser zu extra-

¹⁾ Chem. Zentralblatt 1905, II, 1053.

hieren, die Lösung tropfenweise unter Schütteln und gelindem Erwärmen zu ammoniakalischer Silberlösung zu geben, den Niederschlag nach Klärung zu filtrieren, mit schwach ammoniakalischem Wasser zu waschen und seinen Silbergehalt nach Volhard maßanalytisch (indirekt) zu bestimmen. Diese Methode ist aus mehreren Gründen ungenau. Einmal ist Silbercyanamid in Ammoniakwasser etwas löslich, dann entspricht aber auch der Metallgehalt des Silbercyanamids wie Drechsel¹⁾ und vor ihm schon Beilstein und Geuther²⁾ fanden, nicht genau der Formel CN_2Ag_2 und ist nicht ganz konstant. Ich habe deshalb die Methode etwas modifiziert, indem ich einen aliquoten Teil der durch ein trocknes Filter filtrierten Lösung³⁾ mit ammoniakalischer Silberlösung fällte, den Niederschlag zunächst mit verdünnt-ammoniakalischer Silberlösung, in der er praktisch ganz unlöslich ist, und, nachdem das Filtrat auf Zusatz von Salpetersäure keine Trübung mehr gab und die Waschflüssigkeit völlig abgetropft war, mit destilliertem Wasser auswusch, bis das Filtrat sich auch mit Salzsäure nicht mehr trübte. Hierauf wurden Filter und Niederschlag einige Minuten auf Filtrierpapier getrocknet, dann ca. 12 Stunden in einem mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten, evakuierten Exsiccator gelassen und schließlich Filter und Niederschlag nach Kjeldahl-Förster mittels Phenolschwefelsäure, Natriumthiosulfat und Quecksilber verbrannt und das entstandene Ammoniak in üblicher Weise maßanalytisch bestimmt.

Zur Bestimmung des Cyanidgehaltes habe ich die von W. Feld⁴⁾ angegebene Methode benutzt, welche darauf beruht, daß das Cyanid mit Magnesiumchlorid zersetzt, die Blausäure im Vakuum destilliert, in $\frac{2}{1}$ -Alkalilauge aufgefangen und unter Zusatz von Jodkalium mit $\frac{2}{10}$ -Silberlösung titriert wird. Um die Anwendbarkeit der Methode auf Gemische von Cyanamid- und Cyansalzen zu prüfen, habe ich Kontrollversuche mit einer Lösung von reinem Cyankalium und einer Lösung von reinem Cyanamid ausgeführt, welche nach Drechsel⁵⁾ durch Zersetzen einer Suspension von ca. 8 g durch mehrfaches Umfällen gereinigten Silbercyanamids in kaltem Wasser mit einer zur völligen Zersetzung unzureichenden Menge Salzsäure, Filtrieren und Auffüllen auf 250 ccm erhalten war, also annähernd 1.3 g Cyanamid enthielt.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **11**, 308. ²⁾ Ann. d. Chem. **108**, 88.

³⁾ Die Lösung stellte ich durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Schütteln der Substanz mit 40—45° warmem Wasser her.

⁴⁾ Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung **1903**, 564.

⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **21**, 78.

Analyse 1. 25 ccm Cyankaliumlösung wurden ohne Zusatz von Cyanamid nach Feld bestimmt. Verbraucht 11.05 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

Analyse 2. 25 ccm Cyankaliumlösung + 25 ccm Cyanamidlösung nach Feld bestimmt. Verbraucht 10.95 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

Analyse 3. 25 ccm Cyankaliumlösung ohne Zusatz von Cyanamidlösung. Verbraucht 11.0 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

Analyse 4. 25 ccm Cyankaliumlösung + 25 ccm Cyanamidlösung. Verbraucht 10.95 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

Analyse 5. 25 ccm Cyankaliumlösung + 25 ccm Cyanamidlösung. Verbraucht 11.0 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

Analyse 6. 25 ccm Cyankaliumlösung ohne Zusatz von Cyanamidlösung. Verbraucht 11.0 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

Analyse 7. 25 ccm Cyankaliumlösung + 25 ccm Cyanamidlösung. Verbraucht 10.95 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

Analyse 8. 25 ccm Cyanamidlösung ohne Zusatz von Cyankaliumlösung nach Feld behandelt. Verbraucht 0.0 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, daß die Genauigkeit der Feldschen Cyanbestimmung durch die Anwesenheit von Cyanamid nicht wesentlich beeinträchtigt wird; immerhin erscheinen die mit den Mischungen erhaltenen Resultate etwas zu niedrig.

Die Untersuchung der aus den Erdalkalicarbonat-Kohle-Gemischen und Stickstoff erhaltenen Produkte hat die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate ergeben, bezüglich deren noch folgendes bemerkt sei. Die in Prozenten angegebenen Cyanid- und Cyanamid-salz-Mengen beziehen sich auf die chloridfreien Gemenge und sind so erhalten, daß von der zur Analyse verwendeten Substanz bei den mit Chlorid versetzten Massen 10 bzw. 30 pCt. in Abzug gebracht sind. Diese Zahlen geben natürlich selbst bei den Versuchen mit trockenem Stickstoff kein ganz korrektes Bild der wirklichen Verhältnisse, weil die Kohlensäureabspaltung sowohl bei den verschiedenen Temperaturen (mit Ausnahme der Calciumcarbonatmischungen, die nach längerem Erhitzen im Gasstrom bei den angewendeten Temperaturen wohl als frei von Kohlendioxyd angesehen werden können), wie bei den verschiedenen Carbonaten ungleich ist. Reines Bariumcarbonat dissoziiert in indifferenten Gasströmen nach Finkelstein¹⁾ von ca. 800° ab; die Menge des bei dieser Temperatur abgespaltenen Kohlendioxyds ist in gleichen Zeitabschnitten geringer als bei höheren Temperaturen, vollständige Abspaltung des Kohlendioxyds wird auch bei der angewendeten Maximaltemperatur von 1250° und einständiger Erhitzungsdauer nicht erreicht. Strontiumcarbonat dissoziiert leichter als Bariumcarbonat, Calciumcarbonat noch leichter; die bei gleichen Temperaturen dargestellten Produkte enthalten somit bei den Bariumversuchen mehr

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1588 [1906].

Versuch Nr.	Substanzgemisch	Zustand des Stick- stoffes	Temperatur- intervall	zur Cyanid- bestimmung verwendet g	zur Cyanamid- bestimmung verwendet g	n_D^{20} - n_D^{20} AgNO_3 - n_D^{20} H_2SO_4 cm	Cyanid in Prozenten	Cyanamid- salz in Prozenten
1	$\text{BaCO}_3 + 3 \text{ C}$	trocken	1050—1100°	0.7211	0.7587	8.4	23.44	1.6
2	$(\text{BaCO}_3 + 3 \text{ C}) + 10 \text{ pCt. BaCl}_2$	»	900—950°	0.660	0.5612	0.6	1.9	—
3	»	»	900—950°	0.4395	0.6962	0.2	1.0	—
4	»	»	950—1000°	0.5043	0.6303	2.55	10.6	1.25
5	»	»	950—1000°	0.5888; 0.5732	0.7783	4.4; 4.	15.6; 15.8	1.2
6	»	»	1050—1100°	0.5664	0.7179; 0.7180	9.5	35.3	1.8; 2.06;
7	»	»	1050—1100°	0.4072	0.6683	1.3; 1.5	38.5	2.4
8	»	»	1200—1250°	0.5247	0.6983	7.45	48.7	4.5
9	»	»	1200—1250°	0.5224	0.6911	12.15	47.1	6.9
10	»	feucht	900—950°	0.5485	—	11.7	Spur	—
11	»	»	950—1000°	0.5012	0.6652	—	1.26 (1.29)	—
12	»	»	950—1000°	0.5242; 0.6921	0.7629	0.5; 0.6	1.8 (1.86)	1.55 (1.58)
13	»	»	1050—1100°	0.5099	0.7771	5.1	21.1 (21.5)	5.8 (5.9)
14	»	» ²⁾	1050—1100°	0.5125	0.7425	6.6	27.1 (27.7)	5.4 (5.6)
15	»	»	1200—1250°	0.4404	0.5327	6.3	30.1 (30.7)	15.1 (15.4)
16	$(\text{BaCO}_3 + 3 \text{ C}) + 30 \text{ pCt. BaCl}_2$	trocken	1050—1100°	0.7179	0.7136	6.75	25.4	0.7
17	»	»	1050—1100°	0.5875; 0.6505	0.7639	3.35; 3.9	16.4; 16.2	0.8
18	$\text{SrCO}_3 + 3 \text{ C}$	»	1200—1250°	0.5966	0.7107	0.6	1.4	0.8
19	$(\text{SrCO}_3 + 3 \text{ C}) + 10 \text{ pCt. SrCl}_2$	»	850—900°	0.7004	0.8556	—	—	—
20	»	»	900—950°	0.5287; 0.5599	0.7068	0.15; 0.15	0.4; 0.4	0.2
21	»	»	950—1000°	0.5364; 0.5637	0.7274	0.3; 0.3	0.9; 0.8	0.7

¹⁾ schwache Trübung beim ersten Tropfen.

²⁾ Bei diesem Versuch waren die vorgelegten Absorptionsflaschen mit gesättigtem Barytwasser (statt destilliertem Wasser) gefüllt.

Verzueh	Substanzgemisch	Zustand des Stiek- stoffes	Temperatur- intervall	zur Cyanid- bestimmung verwendet	zur Cyanamid- bestimmung verwendet	$\frac{n}{100} \cdot \text{AgNO}_3$ ccm	$\frac{n}{100} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ccm	(Cyanid in Prozenten)	Cyanamid- salz in Prozenten
22	(SrCO ₃ + 3 C) + 10 pCt. SrCl ₂	trocken	1050—1100°	0,5694	0,7675	0,9	2,6	2,5	2,4
23	»	»	1200—1250°	0,5887	{ 0,7103 } { 0,7284 }	4,05	10,9; 11,1	10,7	10,9; 10,8
24	»	feucht	950—1000°	0,5374	0,7077	—	0,2	—	0,19 (0,21)
25	»	»	1050—1100°	0,5262	0,7198	—	0,8	—	0,8 (0,85)
26	»	»	1200—1250°	{ 0,5303 } { 0,5087 }	{ 0,7631 } { 0,7175 }	1,15; 1,05	12,0; 10,9	3,4 (3,6) 3,2 (3,4)	11,2 (12,1) 10,8 (11,7)
27	(SrCO ₃ + 3 C) + 30 pCt. SrCl ₂	trocken	1050—1100°	0,6916	0,7906	3,2	2,3	9,24	2,65
28	»	»	1050—1100°	0,5163	0,7932	1,65	1,4	6,4	1,6
29	CaCO ₃ + 3 C	»	1350—1400°	0,6992	0,7549	—	—	—	—
30	(CaCO ₃ + 3 C) + 10 pCt CaCl ₂	»	1050—1100°	0,6349	0,6652	—	—	—	—
31	»	»	1200—1250°	0,6063	0,6191	—	—	—	—
32	»	»	1200—1250°	0,6274	0,7060	—	—	—	—
33	»	»	1350—1400°	0,5357	0,7106	—	0,3	—	0,2
34	»	feucht	1200—1250°	0,5682	0,7331	—	—	—	—
35	(CaCO ₃ + 3 C) + 30 pCt CaCl ₂	trocken	1200—1250°	{ 0,5184 } { 0,5772 }	0,7187	0,1; 0,1	1,8	0,2; 0,2	1,4
36	»	»	1200—1250°	0,5150	0,7281	0,15	1,9	0,4	1,5
37	»	»	1350—1400°	{ 0,5534 } { 0,4136 }	0,7348	0,15; 0,1	2,0	0,4; 0,3	1,6
38	»	»	1350—1400°	0,5424	{ 0,7509 } { 0,7182 }	—	1,2; 1,1	—	0,9; 0,9
39	»	feucht	1200—1250°	0,6473	0,7613	—	—	—	—

Kohlendioxyd als bei den Strontium-, diese mehr als bei den Calciumversuchen; und ebenso sind, abgesehen von den Versuchen mit Calciumcarbonat, die bei niederen Temperaturen erhaltenen Massen kohlendioxydreicher als die höher erhitzten. Auf das ursprüngliche Carbonat-Kohle-Gemisch bezogen, erscheinen somit die angegebenen Werte sämtlich zu hoch, und zwar sind die dadurch bedingten Differenzen bei den höchsten Temperaturen und den Versuchen mit Calciumcarbonat am größten.

Bei den Versuchen mit feuchtem Stickstoff sind bei den unter Chloridzusatz ausgeführten Proben je zwei Zahlen angegeben. Die ersten sind, wie oben angegeben, berechnet, die in Klammern beigefügten unter der Annahme, daß die Chloride vollständig in die entsprechenden Hydrate ($\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$; $\text{SrCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$) verwandelt sind. Diese Annahme ist kaum richtig; die Substanzen sintern während des Erhitzens zusammen und bilden zum Teil ziemlich kompakte Massen. Die Umwandlung der zunächst entwässerten Chloride in die Hydrate findet deshalb sehr wahrscheinlich nur oberflächlich statt, und die richtigen Werte liegen den an erster Stelle angeführten näher als den in Klammern beigefügten.

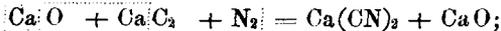
Aus den vorstehenden Versuchen erhellt deutlich, daß die Tendenz zur Stickstoffaufnahme vom Bariumcarbonat über Strontium zum Calciumcarbonat scharf abfällt; von den Mischungen der reinen Carbonate mit Kohle gibt das Bariumcarbonatgemenge im Temperaturintervall 1050—1100° schon 23.4 pCt. Cyanid und 1.6 pCt. Cyanamidsalz; Strontiumcarbonat-Kohle bei 1200—1250° nur 1.4 pCt. Cyanid und 0.8 pCt. Cyanamidsalz, das calciumhaltige Gemenge nimmt auch bei 1350—1400° noch nicht eine Spur Stickstoff auf. — In Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur bildet Bariumcarbonat vorzugsweise Cyanid, das calciumhaltige Gemenge besonders Cyanamidsalz, das Strontiumcarbonat-Kohle-Gemisch nimmt eine vermittelnde Stellung ein.

Zusätze der entsprechenden Chloride erleichtern die Stickstoffaufnahme; doch zeigt sich bei den bariumhaltigen Gemischen, daß die Erleichterung nur durch geringe Chloridmengen bewirkt wird; bei Anwesenheit größerer Mengen (30 pCt. Chlorid) sinkt die Prozentzahl des aufgenommenen Stickstoffs wieder. Die Strontium- und Calciumcarbonat-Kohle-Gemische zeigen diese Verringerung der aufgenommenen Stickstoffmengen nicht; die Ausbeuten an Cyanid bzw. Cyanamidsalz sind im Gegenteil bei Zugabe von 30 pCt. Chlorid höher als bei Anwesenheit von 10 pCt. Damit übereinstimmend macht sich bei den calciumhaltigen Gemengen die Herabsetzung der zur Einleitung der Reaktion erforderlichen Temperatur durch erhöhten Chloridzusatz deutlich bemerkbar. Gemische mit 10 pCt. Calciumchlorid nehmen bei

1200—1250° noch keinen Stickstoff auf, die mit 30 pCt. Chlorid bilden in diesem Temperaturintervall Cyanamidsalz und meist auch geringe Mengen Cyanid, welche bei geringerem Chloridgehalt auch bei erhöhten Temperaturen nicht beobachtet wurden. Die Änderung der relativen Mengen von Cyanamidsalz und Cyanid durch vermehrten Chloridzusatz ist auch bei den Strontiumcarbonat-Kohle-Gemischen unverkennbar und begünstigt ebenfalls die Bildung von Cyanid.

Beladen des Stickstoffs mit Wasserdampf erhöht die zur Einleitung der Reaktion erforderliche Temperatur und verringert die Ausbeute. Bei den calciumhaltigen Gemischen wurde mit feuchtem Stickstoff auch unter Zusatz von 30 pCt. Chlorid bei 1200—1250° keine Reaktion erzielt; bei den Barium- und Strontiumcarbonat-Kohle-Gemischen ist die im Vergleich zu den Versuchen mit trockenem Gas bei gleicher Temperatur verringerte Ausbeute und die wesentlich erhöhte Tendenz zur Bildung von Cyanamidsalz unverkennbar.

Die Verringerung der Tendenz zur Stickstoffaufnahme bei Anwesenheit von Wasserdampf ist bemerkenswert mit Rücksicht auf die Frank-Caroschen Patente, nach welchem die nach Moissans Versuche zwischen Calciumcarbid und trockenem Stickstoff selbst bei 1200° nicht eintretende Reaktion bei Gegenwart von Wasserdampf schon bei 1000—1100° kräftig einsetzt. Frank und Caro erklären diese Tatsache durch die intermediäre Bildung von Calciumoxyd und haben diese Annahme wohl einwandfrei dadurch erwiesen, daß sie auch mit trockenem Stickstoff glatte Reaktion erzielten, wenn sie dem Calciumcarbid von vornherein Ätzkalk beimengten. Da ich oben nachgewiesen habe, daß Wasserdampf die Stickstoffaufnahme durch Gemische von Ätzkalk und Kohle beeinträchtigt, andererseits Calciumcarbid mit trockenem Stickstoff bei den in Betracht kommenden Temperaturen nicht reagiert, so handelt es sich bei dem Frank-Caroschen Verfahren um einen komplexen Prozeß; das primär entstandene Calciumoxyd reagiert mit noch vorhandenem Carbid und Stickstoff sehr wahrscheinlich im Sinne der Gleichung:



aus dem Calcium des Ätzkalks, dem Kohlenstoff des Carbids und dem Stickstoff entsteht Calciumcyanid (welches in Cyanamidsalz und Kohle zerfällt), das aus dem Carbid abgespaltene Metallatom verbindet sich mit dem Sauerstoff des Ätzkalkes zu einer neuen Menge Calciumoxyd, welche wieder mit Calciumcarbid und Stickstoff reagiert, so daß, wenn die physikalischen Eigenschaften des Ausgangsmaterials und des Produkts es erlaubten, eine ganz geringe Menge Wasserdampf hinreichen müßte, um den Prozeß quantitativ zu Ende zu führen.

Technologisches Institut der Universität Berlin.