

weisen läßt, was nach einigen Minuten der Fall ist; dann filtriert man das Bariumcarbonat ab und dunstet die Flüssigkeit im Exsiccator ein, wobei der Monomethylolharnstoff als krystallinische Masse zurückbleibt. Zur Reinigung wird die Verbindung aus ca. 50 g Sprit umkrystallisiert und dabei in zu Rosetten vereinigten Prismen erhalten, die bei  $111^{\circ}$  schmelzen.

Der Monomethylolharnstoff ist in kaltem Wasser sehr leicht, in Methylalkohol leicht, hingegen in Äther unlöslich; verdünnte Mineralsäuren und auch Essigsäure erzeugen in der wäßrigen Lösung — im Gegensatz zum Dimethylolharnstoff — fast momentan einen flockigen, amorphen Niederschlag; auch mit Alkalien entstehen bei längerer Einwirkung unlösliche, amorphe Fällungen, welche aber in beiden Fällen keine konstante Zusammensetzung haben und wohl Gemenge verschiedener Kondensationsprodukte sein dürften.

0.1430 g Sbst.: 0.1443 g  $\text{CO}_2$ , 0.0885 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1105 g Sbst.: 30.5 ccm N ( $15.5^{\circ}$ , 721.5 mm).

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. C 26.66, H 6.66, N 31.11.

Gef. » 27.48, » 6.87, » 30.60.

Die ungenauen Analysenzahlen sind offenbar darauf zurückzuführen, daß der vorliegende Monomethylolharnstoff durch geringe Mengen Dimethylolharnstoff verunreinigt ist. Alle Bemühungen, dieselben zu entfernen, scheiterten an der Zersetzlichkeit und den ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen der beiden Methylolverbindungen.

## 7. O. Kühling und O. Berkhold: Über den Einfluß von Chloridzusätzen auf die Reaktion zwischen Bariumcarbonat, Kohle und Stickstoff.

(Eingegangen am 12. Dezember 1907.)

Der eine von uns hat vor einiger Zeit<sup>1)</sup> über die Produkte der Einwirkung von trockenem und feuchtem Stickstoff auf Gemische von Kohle mit den Erdalkalicarbonaten bei Temperaturen von  $900$ — $1400^{\circ}$  berichtet. Die Carbonat-Kohle-Gemische waren teils für sich, teils unter Zusatz der entsprechenden Chloride der Erdalkalien verwendet worden. Letztere wurden bei der Mehrzahl der Versuche in einer Menge von 10% des Carbonat-Kohle-Gemisches verwendet, entsprechend dem Verfahren des Polzeniuszschens Patentes 163320; bei einer geringen Anzahl von Versuchen wurde diese Menge auf 30% erhöht, nachdem sich herausgestellt hatte, daß das Calciumcarbonat-Kohle-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 310 [1907].

Gemisch unter Zusatz von 10 % Chlorid selbst bei 1350—1400° nur sehr geringe Mengen von Stickstoff aufnimmt. Dabei wurde bemerkt, daß die (auf die chloridfreien Substanzen bezogene) Stickstoffaufnahme des bariumhaltigen Gemisches bei Zusatz von 30 % Salz geringer ist als bei 10-prozentigem Zusatz<sup>1)</sup>. Es schien uns angebracht, diese Beobachtung genauer zu verfolgen und für verschiedene Temperaturen den Einfluß wechselnder Mengen von Bariumchloridzusätzen auf den quantitativen Verlauf der Umsetzung festzustellen.

Die Anordnung der Versuche war die gleiche, wie in der erwähnten Mitteilung des einen von uns. Reinstes Bariumcarbonat (Mercksches Präparat für analytische Zwecke) wurde mit Kahlbaumscher Zuckerkohle im Verhältnis von 1 Molekel zu 3 Atomen gemischt, und die Masse in einer Versuchsreihe direkt, bei den weiteren Versuchen unter Zusatz von 2, 5, 10, 15, 20 und 30 % Chlorbarium (als wasserfreies Salz berechnet) der Einwirkung des Stickstoffs ausgesetzt. Die einzelnen Teile wurden möglichst fein gepulvert und innig gemischt, was allerdings durch die Neigung des Bariumcarbonats zum Zusammenballen erschwert wurde. Die Gemische wurden in Mengen von 5—6 g in Schiffchen aus unglasiertem Porzellan gebracht, einige Stunden bei 120—130° getrocknet und dann in ein glasiertes Porzellanrohr von ca. 30 mm lichter Weite eingeführt, welches in einem elektrischen Röhrenofen lag. Das Rohr war an beiden Seiten mit von Glasröhren durchsetzten Gummistopfen verschlossen. Der über die Substanz geleitete Stickstoff wurde einer Bombe entnommen. Vor dem Eintritt in das Porzellanrohr passierte er drei mit 50-prozentiger Kalilauge gefüllte Waschflaschen, mehrere in einem Gasverbrennungsofen auf ca. 800° erhitze, frisch reduzierte Kupferspiralen und schließlich drei konzentrierte Schwefelsäure enthaltende Waschflaschen; nach dem Austritt aus dem Porzellanrohr wurde er wieder durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche geleitet. Zur Temperaturmessung diente ein an der Außenseite des Porzellanrohrs befestigtes Platin-Platinrhodium-Element mit Galvanometer, dessen Angaben mehrfach durch Bestimmung der Schmelzpunkte von Antimon und Gold geprüft wurden.

Die Einwirkung des Stickstoffs erfolgte in dem Temperaturgebiet von 900—1200°. Unter ununterbrochenem Durchleiten von Stickstoff wurde allmählich auf die gewünschte Temperatur erhitzt und genau 1 Stunde bei dieser erhalten; dann wurde der Heizstrom ausgeschaltet und zunächst das Porzellanrohr, und nachdem die Temperatur des

---

<sup>1)</sup> Verringerung der Stickstoffaufnahme durch erhöhten Zusatz von Fluorcalcium haben F. Förster und Hans Jacoby bei der Kalkstickstoffbildung aus Calciumcarbid beobachtet (Ztschr. f. Elektrochem. 1907, 105).

letzteren auf ca. 200° gesunken war, auch die Kupferspiralen der freiwilligen Abkühlung überlassen. Bis zu 800° wurde beim Anheizen wie beim Abkühlen ein langsamer, oberhalb dieser Grenze ein lebhafter Gasstrom durch den Apparat geleitet. Das Zeitmaß, in dem der Stickstoff das Rohr passierte, wurde bei allen Versuchen möglichst gleich gehalten; diese Aufgabe wurde allerdings durch den Mangel einer Gasuhr und dadurch erschwert, daß die Gleichmäßigkeit des Stroms durch das Passieren von sieben ziemlich stark gefüllten Waschflaschen beeinträchtigt wurde. Wenn die Temperatur auf ca. 50° gesunken war, wurden die Schiffchen herausgenommen, der Inhalt rasch gepulvert, in gut schließende Flaschen gebracht und möglichst bald analysiert. Bestimmt wurde der Gehalt an Bariumcyanid und -cyanamid nach den in der früheren Mitteilung angegebenen Methoden. Die Resultate wurden wieder auf chloridfreie Gemische bezogen. Daß die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Werte wegen des verschiedenen Gehalts der Produkte an Kohlendioxyd nicht ganz scharf vergleichbar sind, wurde bereits in der ersten Abhandlung erwähnt.

Bei einer großen Anzahl von Versuchen wurde die Temperatur innerhalb 50°, d. h. in den Grenzen 900—950, 950—1000, 1000—1050, 1050—1100, 1100—1150 und 1150—1200° konstant gehalten, wie es auch in der früheren Untersuchung des einen von uns geschehen ist. Für den dort verfolgten Zweck der Feststellung, daß unter annähernd gleichen Bedingungen die Tendenz zur Bildung von Cyanid bzw. Cyanamidsalz von dem chemischen Charakter des metallischen Bestandteils des Substanzgemisches abhängt, genügten die innerhalb dieser Temperaturgrenzen erhaltenen Resultate. Der Zweck der vorliegenden Arbeit, bei welcher der Einfluß verschieden starker Zusätze von Bariumchlorid auf die Umsetzung zwischen Stickstoff und dem Bariumcarbonat-Kohle-Gemisch festgestellt werden sollte, konnte dagegen unter den gleichen Bedingungen nicht erreicht werden. Die unter diesen Verhältnissen erhaltenen Werte zeigten bei Parallelversuchen Abweichungen, welche zuweilen mehr als 10 % betrugten. Wir verzichten deshalb auf die Mitteilung dieser Versuchsreihe und wollen nur erwähnen, daß außer den Versuchen mit dem reinen Carbonat-Kohle-Gemisch Synthesen unter Zusatz von 2, 5, 10, 15 und 20 % Chlorid ausgeführt wurden. Aus diesen ging in Übereinstimmung mit den in der unten folgenden Tabelle zusammengestellten Werten hervor, daß die Temperatur, bei der das Bariumcarbonat-Kohle-Gemisch Stickstoff absorbiert, durch Zusätze von Chlorbarium herabgesetzt wird, daß diese Wirkung aber erst bei einer Chloridmenge von 5 % bemerkbar wird, bei einem 2-prozentigen Zusatz dagegen noch nicht.

Es wurde dann eine zweite Versuchsreihe ausgearbeitet, bei der mit Zusätzen von 10, 20 und 30 % Chlorid gearbeitet und die Tem-

peratur innerhalb  $10^{\circ}$  konstant gehalten wurde. Die Versuchstemperaturen waren  $920-930^{\circ}$ ,  $970-980^{\circ}$ ,  $1020-1030^{\circ}$ ,  $1070-1080^{\circ}$ ,  $1120-1130^{\circ}$  und  $1170-1180^{\circ}$ . Die erhaltenen Resultate gibt die nachstehende Tabelle 1, eine bequemere Übersicht die Zusammenstellung für gleiche Temperaturen in Tabelle 2.

Scharf übereinstimmende Zahlen sind auch unter diesen Bedingungen nicht zu erhalten. Bei Parallelversuchen wurden Abweichungen von mehreren Prozenten, besonders im Cyanidgehalt, gefunden. Diese Tatsache erklärt sich daraus, daß die Reaktion von einem Zusammensintern der Masse begleitet ist, wobei leicht noch unangegriffene Teile von der Schmelze umhüllt und der Einwirkung des Stickstoffs entzogen werden; zum Teil mag die mangelhafte Übereinstimmung auch in der Schwierigkeit ihren Grund haben, ein vollkommen homogenes Gemisch von Bariumcarbonat und Kohle herzustellen.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Substanzgemisch	Temperatur	Zur Cyanid-	Zur Cyanamid-	$n_{10}^{\circ}/AgNO_3$	$n_{10}^{\circ}/H_2SO_4$	Bariumcyanid	Bariumcyanamid
			bestimmung verwendet	bestimmung verwendet				
		$^{\circ}$	g	g	ccm	ccm	%	%
1	$BaCO_3 + 3C$	920-930	0.5207	0.6159	0.0	0.0	0.0	0.0
2	»	970-980	0.5069	0.6330	1.25	1.7	4.7	2.4
3	»	1020-1030	0.5494	0.6720	4.95	3.4	17.1	4.4
4	»	1070-1080	0.5361	0.6200	8.8	3.6	31.1	5.2
5	»	1120-1130	0.5503	0.6153	11.7	4.1	40.3	5.9
6	»	1170-1180	0.4922	0.6279	10.5	3.1	40.4	4.4
7	»	1170-1180	0.5239	—	12.15	—	43.9	—
8	$BaCO_3 + 3C + 10\% BaCl_2$	920-930	0.5400	0.5963	0.2	0.0	0.8	0.0
9	»	970-980	0.5354	0.6114	1.4	0.9	5.5	1.5
10	»	1020-1030	0.5402	0.6356	4.3	1.8	16.8	2.8
11	»	1020-1030	0.5954	—	4.7	—	16.6	—
12	»	1070-1080	0.5370	0.6497	6.1	2.0	23.9	3.0
13	»	1070-1080	0.5587	0.6831	5.4	2.5	20.3	3.6
14	»	1120-1130	0.5642	0.6620	9.0	2.3	33.6	3.4
15	»	1170-1180	0.5914	0.6706	11.15	2.9	39.7	4.3
16	$BaCO_3 + 3C + 20\% BaCl_2$	920-930	0.5731	0.6865	0.2	0.05	0.8	Spur
17	»	970-980	0.5520	0.6254	1.6	0.8	6.9	1.4
18	»	1020-1030	0.5040	0.6357	2.05	1.1	9.6	1.9
19	»	1020-1030	0.5074	0.6650	1.85	1.1	8.6	1.8
20	»	1070-1080	0.5591	0.6955	4.5	1.5	19.1	2.4
21	»	1120-1130	0.5903	0.6688	6.3	1.6	25.0	2.7
22	»	1170-1180	0.5956	0.6432	6.9	2.2	27.4	3.8
23	$BaCO_3 + 3C + 30\% BaCl_2$	920-930	0.5232	0.6820	0.05	0.0	0.26	0.0
24	»	970-980	0.5759	0.6547	0.25	0.0	1.2	0.0
25	»	1020-1030	0.4999	0.6261	1.5	0.0	8.1	0.0
26	»	1070-1080	0.5422	0.6505	2.9	0.9	14.5	1.8
27	»	1120-1130	0.5261	0.6519	3.85	1.15	19.8	2.2
28	»	1170-1180	0.5662	0.6455	4.9	1.4	24.0	2.8

Tabelle 2.

Temperatur o	Substanzgemisch				
	BaCO <sub>3</sub> + 3 C	BaCO <sub>3</sub> + 3 C + 10 % BaCl <sub>2</sub>	BaCO <sub>3</sub> + 3 C + 20 % BaCl <sub>2</sub>	BaCO <sub>3</sub> + 3 C + 30 % BaCl <sub>2</sub>	
920—930	0.0	0.8	0.8	0.3	% Cyanid
	0.0	0.0	Spur	0.0	% Cyanamidsalz
970—980	4.7	5.5	6.9	1.2	% Cyanid
	2.4	1.5	1.4	0.0	% Cyanamidsalz
1020—1030	17.1	16.8	9.6, 8.6	8.1	% Cyanid
	4.4	2.8	1.9, 1.8	0.0	% Cyanamidsalz
1070—1080	31.1	23.9, 20.3	19.1	14.5	% Cyanid
	5.2	3.0, 3.6	2.4	1.8	% Cyanamidsalz
1120—1130	40.3	33.6	25.0	19.8	% Cyanid
	5.9	3.4	2.7	2.2	% Cyanamidsalz
1170—1180	43.9, 40.4	39.7	27.4	24.0	% Cyanid
	4.4	4.3	3.8	2.8	% Cyanamidsalz

Als Resultat der Untersuchung ergibt sich folgendes: Zusätze von mehr als 2 % Bariumchlorid setzen die Temperatur herab, bei welcher Bariumcarbonat-Kohle-Gemische Stickstoff absorbieren. Bei den Temperaturen, bei denen das Carbonat-Kohle-Gemisch auch ohne Zusätze Stickstoff bindet, ist eine den quantitativen Verlauf begünstigende Wirkung der Zusätze nicht zu erkennen. Die Ausbeute an Cyanid ist bei den chloridhaltigen Gemischen entweder annähernd die gleiche, wie bei dem zusatzfreien Material, oder geringer. Die Verringerung der Cyanidausbeute tritt besonders bei den Versuchen mit relativ hohen Zusätzen hervor. Die Ausbeute an Cyanamidsalz erscheint durch Chloridzusätze durchgehends verringert; sie sinkt mit der Menge der Zusätze und ist, wie der Cyanidgehalt, bei Zusatz von 30 % Chlorid geringer als bei 20 % und hier geringer als bei 10 %.

Technologisches Institut der Universität Berlin.