

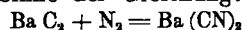
bekannten wissenschaftlichen organischen Schwefelbestimmungsmethoden sicherlich konkurrieren kann. Ich beabsichtige meine diesbezüglichen Versuche fortzusetzen, speziell eiweißhaltige organische Körper in den Kreis derselben zu ziehen. Weiterhin soll die Frage einer experimentellen Prüfung unterzogen werden, ob es möglich ist, das Na_2O_2 auch zur quantitativen Bestimmung des Phosphors organischer Verbindungen heranzuziehen.

Nachschrift. Diese Versuche waren bereits abgeschlossen, als in einem der letzten Hefte des Chem. Zentralbl. 1903, I, 786 das Referat einer im Journ. Americ. Chem. Soc. 25, 184 (Februar 1903) von C. Sundstrom veröffentlichten Arbeit erschien, in welcher Verf. zur schnellen Bestimmung des Schwefels in Kohlen und Koks gleichfalls den Rückstand der Parrschen Bombe beziehungsweise das Na_2O_2 verwendet. Zur Wahrung meiner Priorität und Unabhängigkeit sei hier erwähnt, daß ich vorliegende Arbeit, noch ehe das zitierte Heft des Journ. Americ. Chem. Soc. in Europa erschienen sein konnte, beim Zentr.-Comité des V. internat. Kongresses für angewandte Chemie zu Berlin, als Vortrag angemeldet und gleichzeitig der hiesigen Akademie der Wissenschaften vorgelegt hatte.

Vorläufiger Bericht der Cyanid-Gesellschaft m. b. H., Berlin, über ihre Arbeiten auf dem Gebiete der Cyaniddarstellung und Nutzbarmachung des Luftstickstoffs für Düngezwecke.

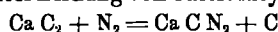
Die Cyanidgesellschaft m. b. H., Berlin, die auf Initiative der Siemens & Halske A.-G., Berlin, und der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. gegründet wurde, hat mit den Dr. Frank-Caroschen Patenten¹⁾ gleichzeitig das von Frank in den Fabrikräumen der Dynamitgesellschaft in Hamburg im Versuchsbetriebe vorbereitete Verfahren zur Herstellung von gelbem Blutlaugensalz und daran anschließend von Cyankalium übernommen. Bei diesem zunächst nur im kleinen ausgeführten Verfahren war der technische Gang der, daß fein gemahlenes Baryumcarbid in glühenden und geschlossenen Eisenretorten der Wirkung des reinen Stickstoffs ausgesetzt und die dadurch erhaltene Stickstoffverbindung durch Umschmelzung mit Soda in die Cyanverbindung des Baryums

übergeführt wurde. Durch Lösung der Cyanbaryum-Soda-Schmelze in Wasser erfolgte dann unter Rückbildung von kohlensaurem Baryt (BaCO_3 , Witherit), das wieder im Kreislauf in den Carbidofen zurückwanderte, die Bildung von Cyannatrium, das dann weiter durch kohlensaures Eisen in Lösungen von gelbem Natron-Blutlaugensalz umgewandelt wurde. Aus diesen Lösungen wurde nach geeigneter Filtration das gelbe Blutlaugensalz krystallinisch nach Eindampfen im Vakuum erhalten. Das durch Umkrystallisieren resultierende gelbe Natron-Blutlaugensalz sollte als solches auf den Markt gelangen oder nach bekannten Methoden zu Cyannatrium umgeschmolzen werden. Das chemisch Interessante bei dem eben charakterisierten Gang der Blutlaugensalz-Herstellung über Baryumcarbid ist die von Frank-Caro beobachtete Erscheinung, daß bei der Einwirkung von Stickstoff auf das sehr reaktionsfähige Baryumcarbid ganz gegen Erwarten nicht Baryumcyanid im Sinne der Gleichung:



gebildet wurde, sondern neben nur geringeren Mengen Baryumcyanid ein unter Kohlenstoffausscheidung gebildeter Stickstoffkörper, Baryumcyanamid $\text{Ba CN}_2 + \text{C}$ entstand, der erst durch Umschmelzen mit Soda durch Wiedereintritt von Kohle in Cyanbaryum umgewandelt wird.

Zunächst hatte sich die unter technischer Führung der Siemens & Halske A.-G. und der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt stehende Cyanidgesellschaft unter gleichzeitiger Mitarbeit Dr. Franks die Aufgabe gestellt, das Franksche Blutlaugensalz-Verfahren, das zur Zeit der Übernahme nur mit Baryumcarbid arbeiten konnte, in etwas größerem Versuchsbetrieb auf seine Ökonomie nachzuprüfen und event. weiter auszugestalten. Nachdem in den Räumen der Scheideanstalt in Frankfurt ausgeführte Versuche zwar die ursprünglichen Angaben bestätigten, aber nennenswerte ökonomische Fortschritte nicht aufwiesen, ging man, einer Anregung des Chefchemikers der Scheideanstalt Herrn Pfleger folgend, dazu über, statt des schwieriger herzustellenden Baryumcarbids das gewöhnliche Calciumcarbid als Ausgangsmaterial für Cyankaliumherstellung zu versuchen. Es zeigte sich zunächst, daß die Temperaturen, bei welchen das Ca C_2 den Stickstoff aufnimmt, andere als bei Baryumcarbid sind, und es ergab sich weiter, daß auch bei Calciumcarbid sich der Stickstoff nicht direkt zu Cyanid im Sinne der Gleichung $\text{Ca C}_2 + \text{N}_2 = \text{Ca (CN)}_2$ anlagert, sondern unter Bildung von Calciumcyanamid nach:



einwirkt.

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

Durch Umschmelzen mit einem passenden Flußmittel ließ sich die genügend freien Kohlenstoff enthaltende Calciumcyanamidmasse auch in Calciumcyanid überführen.

Durch die Natur der Calciumcyanid-Schmelze und die daraus resultierenden Lösungen waren praktisch andere Wege zur Gewinnung des Cyannatriums als beim älteren Barytverfahren vorgezeichnet. Dieselben gingen hauptsächlich in der Richtung: Austreibung der Blausäure aus den Lösungen der Schmelzen mittels Salzsäure, Auffangen der Blausäure in vorgelegten Natronlaugen, Eindampfen dieser so erhaltenen Na Cy-Lösungen im Vakuumapparat bis zur Krystallisation und Umschmelzen bez. Trocknen der Masse. Die dabei erzielten Resultate für Herstellung von handelsfähigem Cyannatrium bez. Cyankalium entsprachen nach den abschließenden Kalkulationen im ganzen den Erwartungen, zu denen das modifizierte Verfahren berechtigt hatte.

Im Verlaufe der Azotierungsarbeiten, d. h. der Behandlung von Calciumcarbid mit Stickstoff, in der Versuchsanlage Frankfurt a. M. ergab sich, daß das azotierte Calciumcarbidmaterial außer mäßigen Resten von Kalk und freier Kohle und höchstens Spuren von Cyan fast ausschließlich Calciumcyanamid enthielt, welches völlig ungiftig ist und, wie durch frühere Versuche bekannt, leicht geneigt ist, bei Einwirkung von gespanntem Wasserdampf unter Druck Ammoniak abzugeben. Es lag daher nahe, diesen stickstoffreichen Körper darauf zu prüfen, ob sein Stickstoff auch im Ackerboden in assimilierbarer Form frei und ähnlich wie der Salpeter- und Ammoniakstickstoff von den Pflanzen aufgenommen wird. Düngeversuche, die auf Veranlassung der Cyanidgesellschaft mit der Cyanamidmasse von Professor Dr. P. Wagner der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Darmstadt zunächst in Töpfen vorgenommen wurden, bestätigten die Annahme der Zersetzbarkeit des Calciumcyanamids im Boden zu Ammoniak und Salpeter und die Verwendungsfähigkeit seines Stickstoffs als Pflanzennahrung. Im Anschluß an diese Feststellungen wurden dann auch Methoden zur Gewinnung des Ammoniaks im großen ausgearbeitet, im Sinne der Umsetzung:

$$\text{CaCN}_2 + \text{C} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_3 + \text{Ca(OH)}_2 + 2\text{CO},$$

um das erhaltene NH_3 dann in der bekannten Weise durch Absorption in Schwefelsäure in Form von handelsfähigem schwefelsaurem Ammoniak zu fassen.

Bis dahin wurden die Versuche gemeinsam mit der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt ausgeführt, die in der zweiten Hälfte des Jahres 1901 wegen anderweiter

Engagements auf gleichem Gebiete sich von uns trennte. Es wurden daher von da ab die Arbeiten bei der Siemens & Halske A.-G., Berlin, und zwar in einer größeren Versuchstation der elektrochemischen Abteilung dieser Firma in Martinikenfelde weitergeführt.

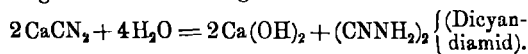
Das Arbeitsprogramm sollte sich in Anlehnung an die entsprechenden Vorversuche in Frankfurt zunächst nur auf die Ausbildung eines ökonomischen Verfahrens zur Azotierung des gewöhnlichen Carbids, also zur Herstellung der als Düngemittel von unbeschränktem Absatz in Frage kommenden Calciumcyanamidmasse unter Ausnutzung des Luftstickstoffs beschränken. In dieser und ähnlicher Richtung hatte die Siemens & Halske A.-G. schon seit Jahren gearbeitet und große Mittel aufgewendet. Die neuen Versuche ergaben bereits nach kurzer Zeit nicht bloß regelmäßige Stickstoffaufnahmen des Calciumcarbids von 85—95 Proz., sondern auch große Klarheit über den Azotierungsprozeß und seinen Verlauf.

Als weiterer wichtiger Fortschritt in der Herstellung von Ca-Cyanamid ist das merkwürdige Ergebnis zu bezeichnen, daß es auch gelang, direkt aus einem Kalkkohlegemisch auf elektrischem Wege eine hochprozentige Calciumcyanamidmasse herzustellen, also einen Weg zu finden, der das in vielen Fällen teure und daher für die Zwecke der Düngemittelfabrikation nicht immer geeignete Carbid entbehrlich machte.

Die bei dem direkten Prozeß mit Elektrizität aus Kalk, Kohle und Stickstoff resultierende, 12 bis 14 Proz. Stickstoff in Form von Calciumcyanamid enthaltende Masse (Siemens-Masse) erwies sich nach den in Darmstadt fortgeführten und auch von Dr. Gerlach in der Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Posen gleichzeitig ausgeführten Düngeversuchen im freien Felde ebenso wirksam als Pflanzendünger, wie die 20 bis 22 Proz. N haltende, aus Calciumcarbid hergestellte Calciumcyanamidmasse (Frank - Pfleger - Masse). Beide Massen, die sich nur in ihrem Stickstoffgehalt unterscheiden, erhielten für Zwecke der Landwirtschaft den leichter verständlichen Namen „Kalkstickstoff“. Wichtig ist an dem Ergebnis, daß dieser Düngestoff keine Cyanide oder ähnliche giftige Bestandteile enthält.

Weitere Versuche der Cyanidgesellschaft, die darauf abzielten, aus der 10—14- bez. 20—22-proz. Calciumcyanamidmasse ein höher prozentiges, besonders für Mischdünger geeignetes Stickstoffmaterial zu gewinnen, führten zu einem weißen Salz von salmiakähnlichem Aussehen mit 66 Proz. Stickstoff, das beim Ausziehen der Calciumcyanamidmasse durch Wasser resultierte. Dieses Salz

geht durch Behandeln der Calciumcyanamidmasse in Lösung und scheidet sich in der Kälte fast vollständig in krystallinischer Form wieder aus. Es wurde als Dicyandiamid erkannt und entsteht wahrscheinlich nach der folgenden Umsetzung:



Diesen Dicyandiamid, dessen düngende Eigenschaften noch studiert werden, erwies sich im Laufe der weiteren Untersuchung auch als günstiges Ausgangsmaterial für direkte Herstellung eines 100-proz. handelsfähigen Cyannatriums unter Anwendung eines einfachen Umschmelzverfahrens. Hierbei wird ein beträchtlicher Teil des im Dicyandiamid enthaltenen Stickstoffs ohne weiteres in Cyanid übergeführt, während außerdem noch flüchtiges, direkt absorbiertes Ammoniak und leicht umschmelzbares Melamin (Tricyantriamid) entstehen.

Durch diese technisch günstig verlaufende Reaktion war in Verbindung mit dem direkt aus Kalk-Kohle und Stickstoff mittels des elektrischen Stromes hergestellten Calciumcyanamid ein neues Verfahren zur Herstellung

von Cyankalium gegeben, das in Bezug auf technische Einfachheit und Wirtschaftlichkeit berufen erscheint, sich allen bestehenden synthetischen Verfahren an die Seite stellen zu können.

Zu erwähnen wäre schließlich noch, daß ein von der Cyanidgesellschaft hergestelltes 30-proz. Cyanprodukt, ein Cyankaliumsurrogat, in welchem das KCy im Vergleiche zum Handelscyankalium sehr wenig kostet, sich nach den eingehenden Untersuchungen von namhaften Fachmännern auf dem Gebiete der Goldextraktion in seiner Goldlaugefähigkeit als äquivalent mit reinem KCy erwiesen hat und daher, in Ländern mit Goldbergbau fabriziert, eine ausgedehnte Verwendung gestattet.

Das auf so einfache und billige Art gewonnene, sehr reaktionsfähige Cyanamid scheint geeignet und berufen, auf dem Gebiet der organischen Chemie als Ausgangsmaterial für viele stickstoffhaltige Verbindungen, namentlich aus der Gruppe der Harnstoffderivate zu dienen, und auch die seit lange verfolgte Frage der technischen Verwertung des Luftstickstoffs dürfte einer befriedigenden Lösung hiernach nahe gebracht sein.

Referate.

Elektrochemie.

F. Haber. Über Hochschulunterricht und elektrochemische Technik in den Vereinigten Staaten. (Z. f. Elektroch. 9, 291, 347 u. 379.)

Der sehr lesenswerte Aufsatz gibt einen Bericht über die von dem Verf. im Auftrage der Deutschen Bunsengesellschaft unternommene Studienreise in den Vereinigten Staaten. In der Einleitung wird zunächst dargelegt, wie die Entwicklung der anorganischen und elektrochemischen Technik in Amerika mit dem allerdings oberflächlichen, aber praktischen amerikanischen Hochschulunterricht zusammenhängt, und wie der Mangel an wissenschaftlicher Vertiefung und die verhältnismäßig geringere Dichte der geistigen Kultur, wie man sie stets in Kolonialländern beobachten kann, bewirkt hat, daß Amerika in der chemischen Industrie von Deutschland abhängig ist und für absehbare Zeit auch abhängig bleiben wird. Sodann werden die einzelnen elektrochemischen Industrien der Vereinigten Staaten genauer besprochen, so die Goldsilberscheidung nach dem Möbiusprozeß in Denver, dann die bedeutenden Anlagen an den Niagarafällen mit ihrer Herstellung von Carbid, Aluminium, Ferrochrom, Mangankupfer u. s. w., mit der Kochsalzelektrolyse, sowohl in feurigflüssigem Zustande nach dem interessanten Verfahren der Acker-Prozeß Co., als auch in wäßriger Lösung nach dem Castner-Kellner-Prozeß und den Diaphragmenverfahren, ferner mit den von Acheson geschaffenen Betrieben, den Carborundum- und Graphitwerken, und endlich mit dem neuer-

dings so viel besprochenen Unternehmen der Atmospheric Products Co., das den Stickstoff und den Sauerstoff der Luft mit Hilfe der elektrischen Energie zu Salpetersäure vereinigen will. Eine nähere Besprechung erfährt dann die auf einer ungewöhnlich hohen Stufe der Ausbildung befindliche Kupferraffinerie, die in zwei verschiedenen Systemen ausgeführt wird; dem Multiplensystem (Anoden und Kathoden des Bades in sich parallel geschaltet) und dem Seriensystem (mit zwischen Endanode und Endkathode als Mittelleiter eingeschalteten Kupferplatten). Hieran schließen sich die elektrometallurgischen Prozesse der Blei- und Nickelraffination. Zum Schluß findet noch die elektrothermische Schwefelkohlenstoffgewinnung nach Taylor in Penn Yan (New York) nebst der Schwefelgewinnung in Texas Erwähnung. — Wegen der interessanten Einzelheiten muß auf das mit vielen Tabellen und Abbildungen ausgestattete Original verwiesen werden. Dr—

E. Wohlwill. Das Zerfallen der Anode. (Z. f. Elektroch. 9, 311.)

Es ist längst bekannt, daß Anoden aus reinem Kupfer im Laufe der Elektrolyse zerfressen werden und den sogenannten Anodenschlamm fallen lassen, der nicht nur die verunreinigenden Metalle von geringerer Lösungstension, sondern auch in nicht geringer Menge metallisches Kupfer enthält. Aber auch Anoden aus ganz reinem Elektrolytkupfer liefern einen solchen Anodenabfall, der in diesem Falle aus reinem Kupferstaub besteht. Die Entstehung desselben kann nicht auf