

### Über ein neues Ausgangsmaterial (Calciumcyanamid) zur Herstellung von Alkalicyaniden.

Von Dr. Gg. Erlwein.<sup>1)</sup>

Zweck meines Vortrages ist, kurz Aufschluß zu geben über die Methoden der Cyankaliumgewinnung der Cyanidgesellschaft m. b. H., Berlin, bei denen als Ausgangsmaterial die Cyanamide der alkalischen Erden benutzt werden und der Cyanidstickstoff aus dem Stickstoff der Atmosphäre gewonnen wird.

Die Bestrebungen, Cyan und Cyanverbindungen unter Benutzung des Luftstickstoffs und Heranziehung der verschiedenartigsten Verbindungen und Reaktionsgemische herzustellen, sind schon so alt wie die Technik des Cyankaliums und des Blutlaugensalzes, doch haben die in der Literatur in großer Anzahl vorhandenen Vorschläge, von denen hauptsächlich diejenigen von Lewis Thomson, Fownes und Young, Bunsen und Playfair, Possaz und Boissière, sowie von Marguerite und Sourdeval und die daran sich anschließenden Arbeiten von Mond genannt seien, eine technische Bedeutung nicht erreicht. Erst als es den vereinten Arbeiten der Chemiker und Elektrotechniker gelungen war, den von Moissan und Willson vorgezeichneten Weg zur Erzeugung von Carbiden der alkalischen Erden zu einem technischen zu gestalten, und daran gedacht werden konnte, die Carbide als Ausgangsmaterial für die Cyanbildung zu verwenden, entstanden technische Methoden, welche die Verwertung des Luftstickstoffs für Cyankaliumherstellung ermöglichten und die wegen des dabei als Zwischenprodukt entstehenden Cyanamids als Cyanamidmethoden bezeichnet werden können. Zu diesen Cyanamidmethoden, die in ihrer weiteren Ausbildung das Carbid als Ausgangsmaterial entbehrlich machten, gehören die Methoden der Cyanidgesellschaft, über die ich zu referieren habe.

Den Ausgangspunkt zu den von der Cyanidgesellschaft ausgearbeiteten technischen

Verfahren bilden die in weiteren Fachkreisen bekannt gewordenen Patente<sup>2)</sup>, in deren Mittelpunkt die von den Genannten gefundene und studierte Tatsache steht, daß die Carbide der alkalischen Erden mit Stickstoff Verbindungen geben, die durch weiteres Umschmelzen mit geeigneten Flußmitteln in die entsprechenden Alkalicyanide übergeführt werden können.

Die auf Initiative von Siemens & Halske mit der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt und Dr. Frank gegründete Cyanidgesellschaft, die mit den genannten Patenten gleichzeitig ein auf denselben basierendes, in den Fabrikräumen der Dynamit-Gesellschaft Hamburg im Versuchsbetriebe von Frank vorbereitetes Blutlaugensalz- bez. Cyankaliumverfahren übernahm, stellte es sich zur Aufgabe, dasselbe nachzuprüfen und technisch in einer in den Räumen der Scheideanstalt errichteten Versuchsanlage weiter auszubilden.

Bei diesem, im kleinen ausprobierten Blutlaugensalzverfahren war der technische Gang der, daß das sehr reaktionsfähige, fein gemahlene Baryumcarbid in hermetisch geschlossenen glühenden Eisenmuffeln 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 Cyanbaryumsodaschmelze in Wasser erfolgte dann unter Rückbildung von kohlensaurem Baryt ( $\text{BaCO}_3$ , Witherit), der nach Trocknung wieder im Kreislauf in den Carbidofen zurückwanderte, die Bildung von Cyannatrium, dessen Lösung im weiteren Operationsgang durch kohlensaures Eisen in Lösungen von gelbem Natronblutlaugensalz umgewandelt wurde. Aus den filtrierten Lösungen des Blutlaugensalzes wurde nach Eindampfen im Vakuum krystallinisches Blutlaugensalz  $\text{Na}_2\text{FeCy}_6 + 10\text{H}_2\text{O}$  gewonnen. Das durch Umkrystallisieren erhaltene reine Natronblutlaugensalz sollte als solches auf den Markt gelangen oder nach bekannten Methoden auf Cyannatrium umgeschmolzen werden.

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten in Sektion II des V. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie zu Berlin 1903. Vergl. auch Zeitschr. angew. Chemie 1903, 520.

<sup>2)</sup> D. R. P. No. 88 363, D. R. P. No. 92 587, D. R. P. No. 95 660, D. R. P. No. 108 971, D. R. P. No. 116 087, D. R. P. No. 116 088 der Herren Dr. Frank und Caro.

Das chemisch Interessante bei dem eben charakterisierten Gang der Blutlaugensalzherstellung über Baryumcarbid ist die von Frank und Caro im Verein mit Dr. Rothe-Hamburg beobachtete Erscheinung, daß bei der Einwirkung von Stickstoff auf das Baryumcarbid ganz gegen Erwarten nur ca. 30 Proz. des in Reaktion tretenden Carbids in Baryumcyanid im Sinne der Gleichung:  $\text{BaC}_2 + \text{N}_2 = \text{Ba}(\text{CN})_2$  umgewandelt werden, während aus dem übrigen Carbid unter Kohlenstoffausscheidung der Stickstoffkörper Baryumcyanamid,  $\text{BaCN}_2$ , (+ C) gebildet wird, der erst durch Umschmelzen mit Soda unter Wiedereintritt von Kohle in Cyanbaryum übergeht.

Die technischen Resultate in der Frankfurter Versuchsstation bestätigen die früher in Hamburg erzielten und von mir im Auftrage der Siemens & Halske A.-G. dort nachgeprüften Werte. Das im Versuchsbetrieb verwandte, fein gemahlene Baryumcarbid, das meist 80-proz. war, nahm im Durchschnitt 90 Proz. des theoretisch möglichen Stickstoffs auf und lieferte eine azotierte Masse mit rund 11 Proz. Stickstoff, von dem unter Abzug der beim Umschmelz-, Auflösungs- und Eindampfungsprozeß im Durchschnitt 86 Proz. in Form von handelsfähigem Cyanidstickstoff gewonnen wurden. Das Auflösen des Schmelzprodukts der azotierten Baryumcarbidmasse mit Soda, das meist einen 22 Proz. KCy entsprechenden Cyanwert aufwies, das Abfiltrieren des zurückgebildeten Baryumcarbonats durch Filterpressen, die Überführung der Cyannatriumlösung in gelbe Blutlaugensalzlösung, das Abfiltrieren, Eindampfen und Krystallisieren der letzteren boten keine wesentlichen technischen Schwierigkeiten, ebenso wie sich auch das erhaltene Natronblutlaugensalz nach den bekannten Methoden, unter Benutzung von Soda oder Na. metallicum, leicht in ein 100 Proz. KCy entsprechendes Cyannatrium umschmelzen ließ.

Nachdem das Baryumcarbidverfahren in der ursprünglichen Frankschen und später in einer etwas modifizierten Form eine Zeitlang in Frankfurt durchprobiert war und nach Analogie der Hamburger Vorversuche Ausbeuten entsprechend 75 bis 80 Proz. von dem aufgenommenen Stickstoff erzielt worden waren, gelang es der Cyanidgesellschaft, einer Anregung ihres damaligen Mitarbeiters, Chefchemiker Pflieger, folgend, das Baryumcarbid, das bis dahin allein technisch und ökonomisch für azotierbar gehalten wurde, durch das Calciumcarbid zu ersetzen, dessen Herstellung wesentlich einfacher ist, als die des Baryumcarbids. Mit der Ermöglichung der Verwendung von Calciumcarbid an Stelle von

Baryumcarbid war ein wichtiger weiterer Schritt für die Ausbildung und Entwicklung des Cyanverfahrens der Cyanidgesellschaft getan, da mit diesem Übergang durch die Azotierung gleichzeitig Körper resultierten, die sich, wie hier nur angedeutet werden möge, außer zur Umschmelzung auf Cyankalium bezw. Natrium auch zu Zwecken der Pflanzendüngung als Ersatz des schwefelsauren Ammons oder des Chilisalpeters nach den Versuchen von Prof. Wagner, Darmstadt und Dr. Gerlach, Posen, für geeignet erwiesen haben.

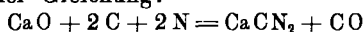
Bei der Verwendung von Calciumcarbid als Ausgangsmaterial zeigten größere Versuchsreihen ebenfalls, daß sich der Stickstoff nicht direkt unter Bildung von Cyanid, sondern von Cyanamid unter Kohlenstoffausscheidung an das Carbid im Sinne von  $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}$  anlagert.

Entsprechend dem gegenüber Baryumcyanamid in mehreren Punkten abweichenden chemischen und physikalischen Verhalten des Calciumcyanamids erwies sich zur Herstellung von Cyaniden die Ausarbeitung eines anderen Operationsgangs als beim alten Barytverfahren notwendig. Der auch bald gefundene, dem Calciumcyanamid angepaßte Operationsgang ist in seinen Hauptzügen charakterisiert durch ein anderes Schmelzmittel, nämlich Kochsalz anstatt Soda, durch Verwendung von Mineralsäure als Austreibemittel für Blausäure, durch Benützung von Vorlagen von Alkalilaugen als Absorptionsmittel und von Vakuumapparaten zum Eindampfen der Cyannatriumlösung.

Das Calciumcarbid, das als 75—80-proz. Produkt in den Betrieb geht, nimmt bei richtiger Leitung des Azotierungsprozesses, der im Muffelbetrieb mit freiem Feuer ebenso gut wie im elektrischen Wärmestrahlungs-Ofen vor sich geht, zwischen 85 und 95 Proz. der theoretischen Stickstoffmenge auf und bildet eine mit Kalk und Kohle verunreinigte, schwarz gefärbte Calciumcyanamidmasse mit 20—23,5 Proz. fixierten Stickstoffs, der beim Umschmelzprozeß mit 90 bis 95 Proz. zur Cyanidbildung ausgenutzt wird, sodaß als erste Cyanschmelze eine Masse mit einem hohen Cyangehalt entsteht. Die weitere Verarbeitung dieser Schmelze zu handelsfähigem Cyannatrium auf wäßrigem Wege erwies sich ohne Auftreten größerer Verluste als technisch unschwer durchführbar.

Um die Mitte des Jahres 1901, wo die Frankfurter Scheideanstalt sich von uns trennte, wurde der Versuchsbetrieb nach Berlin verlegt und unter technischer Führung der Siemens & Halske A.-G. weitergeführt. Es wurden dann bald belangreiche Verbesserungen in der Ökonomie und auch neue

Fabrikationsmethoden gefunden. In erster Linie wurden sowohl die Herstellung des reinen Stickstoffs als auch die Stickstoffaufnahme beim Azotieren ökonomisch wesentlich verbessert. Sodann wurde die Aufgabe gelöst, das Calciumcyanamid auch mittels eines neuen direkten Prozesses im elektrischen Widerstandsofen aus Kalk-Kohlegemischen nach der Gleichung:



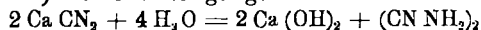
herzustellen, und zwar billiger als über Carbid. Diesem letzteren Ergebnis wird für die weitere Entwicklung der gesamten Arbeiten der Cyanidgesellschaft eine große technische Bedeutung beigemessen, da sich das Cyanamidprodukt, das nach diesem von Siemens & Halske in Vorschlag gebrachten direkten Verfahren entsteht, sowohl für die Cyanidherstellung als auch für die Zwecke der Stickstoffdüngung als gleichwertig mit dem über Calciumcarbid erhaltenen Calciumcyanamid gezeigt hat.

Ferner ergab sich, daß das Amid der Cyanamidsalze, sowohl das durch Azotierung des gewöhnlichen Carbids, wie das mittels des direkten Verfahrens aus Kalkkohle im Widerstandsofen erzielte Ca-Cyanamid, durch einen technisch einfach gestalteten Auslaugungsprozeß in Form des krystallinischen Dicyandiamids sich isolieren ließ. Dieses feste weiße Dicyandiamid von salmiakähnlichem Aussehen hat sich als Ausgangsmaterial für ein neues technisches Cyankaliumverfahren bewährt, bei dem, unter Umgehung von umständlichen wäßrigen Operationen, durch einfache Umschmelzmethoden ein weißes 100-proz. Handelscyannatrium bez. Cyankalium resultiert.

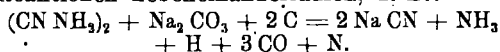
Das eben skizzierte, auf Grundlage der Martinikenfelder Versuche von der Cyanidgesellschaft ausgearbeitete Verfahren beruht auf der Verwendung von 66 Proz. N-haltigem Dicyandiamid, das aus der nach dem direkten Prozeß gewonnenen Calciumcyanamidmasse, die meist 12 — 14 Proz. N hat, erhalten wird. Beim Umschmelzen des Dicyandiamids, das praktisch in geeigneten Apparaten mit Soda vorgenommen wird, wird von dem Stickstoff ein beträchtlicher Prozentsatz in Cyanid übergeführt, während außerdem noch flüchtiges Ammoniak und als Sublimationsprodukt ein Gemisch von Cyanamiden, darunter Melamin (Tricyantriamid), entsteht. Das beim Schmelzprozeß entweichende Ammoniak wird in bekannter Weise in Schwefelsäure als schwefelsaures Ammoniak aufgefangen, das sublimierte hochstickstoffhaltige Cyanamidgemisch wird zur weiteren Ausnutzung seines Stickstoffs zu Cyan wieder in den Schmelzprozeß zurückgeführt.

Die Reaktionen, nach denen das Dicyandiamidverfahren verläuft, lassen sich, von der aus dem Ofen kommenden schwarzen Cyanamidmasse angefangen, annähernd darstellen durch folgende Formeln:

a) bei der Laugung:



b) bei der Umschmelzung, bei der mehrere Reaktionen nebeneinanderlaufen, z. B.:



Das im Schmelzprozeß entstehende Cyankalium resp. Cyannatrium ist, wie schon oben kurz erwähnt, ein vollständig reines, weißes, krystallinisches Produkt, das, ohne irgendwelche weitere Reinigungsoperationen zu erfordern, den besten Handelsmarken gleichwertig ist.

Beiläufig sei noch berichtet, daß es der Cyanidgesellschaft im Verlauf ihrer Versuche mit Carbiden (durch Zusammenschmelzen von azotiertem Calciumcarbid und Kochsalz) gelungen ist, zu einem Präparat mit einem Cyankaliwert von 30 Proz. zu gelangen, in dem die Gesteungskosten des Cyankaliums bez. Cyannatriums äußerst gering sind und das sich nach eingehenden Versuchen von tüchtigen Spezialisten auf dem Gebiete der Goldlaugerei durch Cyankalium als sehr brauchbar und äquivalent mit reinem Cyankalium erwiesen hat. Dieses „Cyankaliumsurrogat“ genannte Präparat wird daher, in Ländern mit Goldbergbau fabriziert, eine ausgedehnte Verwendung finden können.

Meine Herren! Die Cyanamidmethoden der Cyanidgesellschaft, besonders die zwei zuletzt in ihrem technischen Operationsgang skizzierten Calciumcyanamid- bez. Dicyandiamidmethoden zur Gewinnung von Alkalcyaniden, bei welchen die lang erstrebte Verwendung des Luftstickstoffs zur Cyanidbildung technisch realisierbar geworden ist, können dazu berufen sein, in der Cyanidtechnik in der nächsten Zeit eine nicht unbedeutende Rolle zu spielen, und werden hauptsächlich von den Ländern aus zu einer kommerziellen Entwicklung gelangen, denen billige Wasserkräfte zur Erzeugung der dabei erforderlichen elektrischen Energie zur Verfügung stehen.

An dieser Stelle sei es gestattet, auch noch darauf besonders hinzuweisen, daß die durch die erwähnten Prozesse der Cyanidgesellschaft ermöglichte technische billige Darstellung von Cyanamid und seinen Homologen eine theoretisch und praktisch gleichwichtige Bedeutung für die Synthesen der so wertvollen organischen Harnstoffderivate hat.

Zu erwähnen wäre noch, daß die technischen Mitarbeiter der Cyanidgesellschaft außer

dem Gesellschaftsmitglied Dr. A. Frank sen. die Herren Dr. Gg. Erlwein und M. Voigt von der Firma Siemens & Halske und Dr. Frank jun. sind.

## Die Nutzbarmachung des freien Stickstoffs der Luft für Landwirtschaft und Industrie.

Von Dr. Frank, Charlottenburg.<sup>1)</sup>

Die stetig zunehmende Bevölkerung aller Kulturländer und die in gleichem Maße steigenden Ansprüche für bessere Ernährung erfordern eine ausgedehntere und zugleich intensivere Kultur des Bodens, für welche die frühere, lediglich auf Viehhaltung und animalische Düngung begründete Landwirtschaft nicht mehr genügt.

Speziell seit Liebig's bahnbrechenden Forschungen hat deshalb die Verwendung künstlicher Düngemittel in stetig steigender Progression Eingang gefunden.

Von den für Entwicklung und Gedeihen der Pflanzen wichtigen Nährstoffen sind es namentlich drei, für deren Bedarf die der Landwirtschaft direkt und in nächster Nähe zugänglichen Quellen nicht ausreichen und für deren Beschaffung in geeignet konzentrierter und leicht assimilierbarer Form sie deshalb den Handel und die Technik in Anspruch nehmen muß.

Genügte solchen Anforderungen bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts die Zufuhr von Knochenmehl und Peruguano, so trat bei letzterem infolge rasch gesteigerten Bedarfes eine schnelle Erschöpfung der immerhin nur begrenzten Vorräte ein. Ebenso war die Zufuhr von Knochenmehl und anderen animalischen Düngstoffen, wie Horn-, Blut- und Fleischmehl, welche ja nur der landwirtschaftlichen Produktion anderer Länder entnommen werden konnten, nur eine beschränkte; sie verminderte sich sogar stetig, nachdem die betreffenden Produktionsländer den Wert dieser Stoffe für ihren eigenen Ackerbau selbst erkannten und ausnutzten.

Infolge der so erwachsenen Notlage wurden die Vorkommen von Phosphaten und Kalisalzen, sowie von Stickstoffverbindungen, welche das Mineralreich bietet, für die landwirtschaftliche Verwendung erschlossen. Ich muß es hier unterlassen, auf die Gewinnung von Phosphat- und Kalidüngern, an welcher letzteren ich ja selbst mitarbeiten konnte, näher einzugehen, und beschränke mich darauf,

Ihnen über die bisherige und voraussichtlich weitere Entwicklung der Gewinnung konzentrierter stickstoffhaltiger Düngstoffe zu berichten.

Obwohl es den Chemikern seit dem Anfang exakter Forschungen bekannt war, daß die den Erdball umgebende Atmosphäre ein immenses unerschöpfliches Stickstoffreservoir bietet, waren alle Versuche, aus diesem Vorrat irgend welche für die Landwirtschaft verwertbaren Düngstoffe in technisch ausführbarer Art zu gewinnen, bis vor wenigen Jahren erfolglos. Als Ersatz für den im Peruguano nicht mehr ausreichend erhältlichen Düngerstickstoff wurde deshalb in erster Reihe der an der Westküste von Amerika in mächtigen Lagern aufgefundene Natronsalpeter verwendet, sowie weiter die Ammoniaksalze, welche als Nebenprodukt der trockenen Destillation der Steinkohle zuerst in den Gasanstalten und später auch in den Kokereien in Form von schwefelsaurem Ammoniak erhalten wurden.

Die Verwendung des Chilisalpeters, die zunächst nur zu technischem Zwecke erfolgte, datiert für die Landwirtschaft etwa aus dem Jahre 1860. Damals betrug der Gesamtexport dieses Salzes von der Westküste Amerikas 68500 tons; er stieg

1870 auf	182 000 tons
1880 -	225 000 -
1890 -	1 025 000 -
1900 -	1 453 000 - ;

letztere Zahl repräsentiert für die europäischen Konsumenten einen Wert von rund 250 Mill. M., wovon auf Deutschland bei rd. 500 000 tons Import ca. 90 Mill. M. entfallen.

Die Produktion von Ammoniaksalzen, welche sich nicht, wie beim Chilisalpeter, auf ein fertiges natürliches Rohmaterial stützt, sondern als Nebenprodukt anderer Industrien von deren Entwicklung abhängig ist, konnte sich deshalb auch nicht in so rascher, dem Bedarf genügender Weise entwickeln. Die Weltproduktion an schwefelsaurem Ammoniak, welche im Jahre 1860 etwa 10 000 tons betrug, stieg daher bis zum Jahre 1900 auf nur 493 000 tons im Werte von 105 Mill. M. Auch für den Verbrauch von schwefelsaurem Ammoniak steht Deutschland mit ca. 150 000 tons im Werte von 30 Mill. M. an der Spitze.

Der Gesamtwert der jetzigen Weltproduktion von Nitrat und Ammoniak berechnet sich hiernach auf 360—380 Mill. M.; davon kommen auf den Verbrauch in der chemischen Technik etwa 25 Proz. mit rund 90 Mill. M., während der Rest von 75 Proz. mit rund 270 Mill. M. auf den verhältnismäßig noch immer beschränkten landwirtschaftlichen Konsum kommt.

<sup>1)</sup> Vortrag gehalten in Sektion VII des V. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie zu Berlin 1903. Vergl. auch Zeitschr. angew. Chemie 1903, 520.