

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXV. Jahrgang.

Heft 25.

21. Juni 1912.

Über die Reduktion von Silikaten durch metallisches Calcium.

Von E. WEDEKIND und L. DÜRR.

Mitteilung aus der anorganischen Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums in Straßburg.

(Eingeg. 30.3. 1912.)

Die Oxyde verschiedener mehr oder weniger schwer zugänglicher Metalle können in geeigneten, vollständig evakuierten Apparaten durch metallisches Calcium reduziert werden; auf diese Weise wurden Zirkonium, Titan, Thorium, Vanadium, Uran, Wolfram, Molybdän, Tantal usw. dargestellt¹⁾.

Diese vorzügliche Reduktionswirkung legte den Gedanken nahe, die Einwirkung von Calciummetall auf Salze von feuerbeständigen Sauerstoffsäuren, speziell von Silikaten, zu untersuchen. Die Reduktion von Phosphaten, Boraten, Silikaten und zum Teil auch von Arsenaten bereitete bekanntlich erhebliche Schwierigkeiten; Moissan konnte diese Reaktion nur im elektrischen Lichtbogenofen unter Verwendung von Kohle als Reduktionsmittel ausführen, wozu aber sehr große Stromstärken (bis 1500 Amp.) erforderlich waren. Zur Darstellung von sauerstofffreien binären Verbindungen hat dieses Verfahren indessen nur geführt bei den Phosphaten, Boraten und Arsenaten; Moissan gewann so Calcium-, Strontium- und Bariumphosphid, ferner die Boride der alkalischen Erdmetalle (allerdings nur unter gleichzeitiger Mitwirkung von Aluminium) und endlich die Arsenide von Calcium, Strontium und Barium. Silicide konnten anscheinend auf diesem Wege nicht dargestellt werden, denn die Einwirkung von Kohle auf Zirkon (Zirkonsilikat) führte direkt zu Carbid und wurde lediglich zum Aufschließen des Minerals benutzt²⁾, ein Verfahren, das später noch durch Verwendung von Calciumcarbid als Reduktionsmittel verbessert wurde³⁾. Auch die Einwirkung von Calciumcarbid auf Smaragd bzw. Beryll (Aluminium-Berylliumsilikat) diente lediglich zur Darstellung von Beryllerde⁴⁾.

Wir haben nun gefunden, daß die so schwer reduzierbaren Silikate — untersucht wurden nur natürliche Silikate — durch metallisches Cal-

cium ganz oder teilweise reduziert werden können, wenn man die Erfahrungen benutzt, welche sich bei der Darstellung der oben erwähnten Metalle aus ihren Oxyden ergeben haben. Zur Untersuchung kamen möglichst einfach zusammengesetzte und alkali- bzw. wasserfreie Silikate, und zwar Wollastonit (Calciumsilikat), Rhätizit (Aluminiumsilikat), Zirkon (Zirkonsilikat), Garnierit (saures Magnesium-Nickelsilikat), Rhodonit (Manganosilikat) und Beryll (Beryllium-Aluminiumsilikat). Unsere Erwartung auf diesem Wege ohne weiteres zu einigermaßen reinen Siliciden zu gelangen, hat sich nicht bestätigt. Eine Schwierigkeit bestand ja auch von vornherein darin, daß die Silikate die betreffenden Elemente in einer Anzahl enthalten, welche zum Teil nicht der stöchiometrischen Zusammensetzung bereits bekannter Metallsilicide entspricht; so sollte z. B. aus Wollastonit (CaSiO_3) bei glatter Reduktion ein Silicid CaSi , aus Zirkon (ZrSiO_4) ein Silicid ZrSi und aus Rhätizit (Al_2SiO_5) ein Silicid Al_2Si entstehen. Tatsächlich ist ein Calciumsilicid⁵⁾ von der Formel CaSi noch nicht mit Sicherheit bekannt geworden⁶⁾ und das einzige bisher beschriebene Zirkonsilicid⁷⁾ entspricht der Formel ZrSi_2 . Ein Aluminiumsilicid⁸⁾ kennt man überhaupt nicht (Silicium krystallisiert bekanntlich aus geschmolzenem Aluminium unverändert heraus); andererseits war es aber denkbar, daß die Elemente in *statu nascendi* — namentlich innerhalb des Molekülverbandes — sich miteinander verneigen.

Das Experiment hat nun ergeben, daß Silicide bei der Einwirkung von Calcium auf die genannten Silikate nur zum Teil bzw. lediglich intermediär gebildet werden. Zum anderen Teil entstehen offenbar neben freiem Silicium die Metalle, die dann, abgesehen vom Zirkonium, bei der weiteren Behandlung mit verd. Säuren gelöst bzw. verändert werden. Die Reduktion selbst ist — wenn man von dem Verhalten des Rhätizits absieht — eine sehr weitgehende, so daß die Silikate auf diesem Wege gut aufgeschlossen werden können, worauf weiter unten zurückzukommen ist. Partielle Silicidbildung konnte nur beim Zirkon und beim Garnierit beobachtet werden. Der Beryll liefert ein relativ beständiges

¹⁾ H. Kuzel und E. Wedekind, Franz. Patent 419 043 vom 24.12. 1910; vgl. auch K. Burger, Inauguraldissertation, Basel. Die ausführliche Arbeit erscheint an anderem Orte.

²⁾ Vgl. H. Moissan, Le four électrique,

S. 249, Moissan und Lengfeld, Compt. rend. 122, 651.

³⁾ L. Renaux, Thèse, Paris, 1900 und Wedekind, Z. anorg. Chem. 33, 82 (1902).

⁴⁾ H. Moissan, Nachträge zu: Der elektrische Ofen, Deutsche Ausgabe von Zettel, S. 18, und Lebeau, Compt. rend. 126, 1202.

⁵⁾ K. Kolb, Z. anorg. Chem. 64, 342 (1909) und Hönigschmidt, Wiener Monatshefte 30, 497 (1909), Z. anorg. Chem. 66, 414 (1910).

⁶⁾ Gut definierte Verbindungen sind nur die Silicide CaSi_2 und Ca_3Si_2 .

⁷⁾ Vgl. O. Hönigschmidt, Wiener Monatshefte 27, 1074, und Wedekind, Z. f. Kolloid-Chem. 7, 249 (1910).

⁸⁾ Vgl. Vigouroux, Ann. Chim. [7] 12, 165 (1897); Aluminiumsilicid ist nur in Form von Doppelsiliciden existenzfähig, vgl. Manchot und Kieser, Liebigs Ann. 337, 353.

Beryllsilicid, das aber noch nicht in analysenreinem Zustande gewonnen werden konnte.

Experimentelles.

Das für die Reduktionsversuche benutzte Calcium war von den Elektrochemischen Werken in Bitterfeld bezogen und lag in ziemlich feinen Spänen vor. Die Analyse führte zu folgendem Ergebnis:

Ca (metallisch) ⁹⁾	91,8%
Si	0,6%
Fe	0,3%
Cl	1,1%
Unlösliches	0,1%

Der Rest ist Sauerstoff (im wesentlichen an Calcium gebunden).

Es wurde stets mit einem Überschuß von Calcium gearbeitet.

Das Metall wurde mit den zuvor sehr fein gepulverten und getrockneten Silikaten möglichst innig gemengt und in eine einseitig geschlossene eiserne Röhre gebracht, welche durch einen mit Metallhahn versehenen Deckel luftdicht verschlossen werden konnte. Zur Schonung der Bleidichtungen war noch ein Schutzdeckel aus Eisenblech in dem oberen Teil des Rohres angebracht. Dann wurde mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert und — nach Schließen des Metallhahns — auf dem Gebläse bis zum Eintritt der Reaktion¹⁰⁾ erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die Reaktionsprodukte, die meistens in Form eines schwarzgrauen Kuchens vorgelagen, mittels eines Meißels herausgebracht, im Porzellanmörser zerdrückt, dann vorsichtig mit Wasser behandelt und schließlich mit verd. Essigsäure oder Salzsäure bis zum Verschwinden der Calciumreaktion gewaschen. Nach einer letzten Waschung mit Wasser wurde letzteres durch Aceton verdrängt, worauf das Pulver zunächst im Exsiccator getrocknet und schließlich im Hochvakuum bei ca. 300° entgast wurde.

Wollastonit (CaSiO_3).

Die Reaktion ist ziemlich heftig; das Rohprodukt sieht hellgrau aus. Beim Behandeln mit verd. Salzsäure hinterbleibt ein graubraunes Pulver, das wahrscheinlich aus Zersetzungprodukten¹¹⁾ des zunächst gebildeten Calciumsilicides besteht und auch von Flüssäure nicht ganz aufgelöst wird. Beim Behandeln mit heißer verd. Essigsäure hinterbleibt eine hellgrau Masse, welche der Hauptsache nach aus Kieseläsuren bestehen dürfte, aber eine graue Substanz enthält, die von Säuren — auch von Königswasser und Flüssäure — kaum angegriffen, dagegen in der Soda-Salpeterschmelze aufgeschlossen wird; sie enthält nur Spuren von Eisen. Über ihre Natur läßt sich zurzeit nichts aussagen.

Rhätizit (Al_2SiO_5).

Rhätizit ist eine ungefärbte Varietät des Disoliths. Das von uns verarbeitete Material stammte von Pfitsch und war nur durch Quarz verunreinigt. Die Analyse ausgesuchter Stücke ergab 44,5% SiO_2 .

⁹⁾ Die Bestimmung des freien Metallers erfolgte im Nitrometer auf gasanalytischem Wege.

¹⁰⁾ Dieselbe gibt sich in der Regel durch ein stärkeres Erlühen der Gefäßwände zu erkennen.

¹¹⁾ Über das sog. Silicon vgl. O. Höning - schmidt, Wiener Monatshefte **30**, 509 (1909).

und 54,9% Al_2O_3 ; danach enthält dieser Rhätizit ca. 12% Quarz, welcher für die Reduktionsversuche, soweit als möglich, auf mechanischem Wege entfernt wurde. Die Umsetzung mit Calcium (auf 31 g Mineral 45 g Calciummetall) machte sich äußerlich nicht bemerkbar. Das grau gefärbte Rohprodukt hinterließ nach der Behandlung mit verd. Salzsäure und mehrmaligem Auswaschen mit heißem Wasser einen farblosen Rückstand im Gewicht von 16 g, der aus unverändertem Rhätizit bestand. Das zunächst entstandene Reduktionsprodukt hatte sich offenbar in der Säure aufgelöst, und es gelingt auch auf diesem Wege nicht, ein Aluminiumsilicid darzustellen.

Zirkon (Hyacinth, ZrSiO_4).

Zur Untersuchung gelangte ein sehr reiner Hyacinth von Expailly, der als feines Pulver bezogen wurde. 36,6 g Silikat wurden mit 48 g Calcium in Reaktion gebracht; dieselbe war deutlich sichtbar. Nach dem Behandeln mit Wasser und verd. Salzsäure hinterblieben 21 g eines rein schwarzen, lokkeren Pulvers, das mit 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbade längere Zeit digeriert wurde, um freies Silicium zu entfernen. Nach dem Auswaschen und Trocknen hinterblieben nunmehr 18 g, die für die Analyse in der oben erwähnten Weise entgast wurden. Die analytische Prüfung geschah auf zwei verschiedenen Wegen, einmal durch Aufschließen mit Soda und dann durch Erhitzen im Chlorstrom nach der Methode von Wedekind und Lewis¹²⁾.

1. 0,6041 g wurden durch zweimaliges Schmelzen mit reiner Soda im Platintiegel aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser aufgenommen, das Ungleiche (ZrO_2) filtriert, gewaschen und verglüht, während im Filtrat in bekannter Weise die Kieseläsure¹³⁾ bestimmt wurde; erhalten wurden 0,6287 g ZrO_2 und 0,2087 g SiO_2 , entsprechend 76,9% Zr und 16,24% Si; zusammen 93,14%.

Der Fehlbetrag von 6,86% ist der Hauptsache nach auf Kosten von unreduziert gebliebenem Oxyd zu setzen.

2. 0,400 g Substanz wurden in dem früher beschriebenen Apparat im Chlorstrom erhitzt, wobei die Einwirkung unter Feuererscheinung erfolgte. Im Schiffchen hinterblieb ein Rückstand im Gewicht von 0,079 g, entsprechend 19,7%. Derselbe wurde mit Soda aufgeschlossen und, wie oben beschrieben, getrennt; erhalten wurden: 0,0400 g ZrO_2 entsprechend 10,0% und 0,0350 g SiO_2 entsprechend 8,7%.

Darin sind enthalten 0,0104 g Sauerstoff aus ZrO_2 und 0,0184 g Sauerstoff aus SiO_2 ; zusammen 0,0288 g Sauerstoff = 7,2% (in guter Übereinstimmung mit der nach 1. ermittelten Sauerstoffmenge).

0,4860 g einer anderen Substanzprobe gaben 0,1096 g Rückstand = 22,5%.

Die als Chloride flüchtigen Anteile (ZrCl_4 + SiCl_4) wurden in mehreren gut gekühlten U-Röhren oder in Vohard'schen Vorlagen aufgefangen, die mit verd. Salzsäure beschickt waren (der größte Teil des Zirkonchlorides mußte aus dem kalten Teile des Verbrennungsrohres mit Wasser herausgespült werden). Das Ganze wurde eingedampft, die Kieseläsure un-

¹²⁾ Vgl. diese Z. **22**, 725 (1909) und Proc. Chem. Soc. **25**, 59 (1909).

¹³⁾ Dieselbe wurde durch Abrauchen mit Flüssäure auf Reinheit geprüft.

löslich gemacht, und im Filtrat das Zirkon mit Ammoniak gefällt.

0,4860 g Substanz geben 0,4484 g ZrO_2 und 0,0962 g SiO_2 , entsprechend 68,9% Zr und 8,4% Si, dazu 22,5% Oxyde; zusammen 99,8%.

Den immerhin noch beträchtlichen Gehalt an Sauerstoff versuchten wir durch eine abermalige Einwirkung von Calcium herunterzudrücken; dieselbe wurde in einer vollständig evakuierten Nickelbombe ausgeführt, die im elektrischen Widerstandsofen auf ca. 900° erhitzt wurde.

Die Analyse des so erhaltenen Präparates führte zu folgenden Zahlen:

0,500 g Substanz hinterließen nach dem Erhitzen im Chlorstrom 0,1063 g Rückstand = 21,26 Prozent. Es war also nur eine ganz geringe Verbesserung zu konstatieren, was um so auffallender ist, als die zweite Reduktion bei der Darstellung von Metallen aus ihren Oxyden sich durchweg als sehr wirksam erwiesen hat. Dies Verhalten erinnert an die partielle Widerstandsfähigkeit des Hyacinthes gegen Flußsäure, welcher 43% seines SiO_2 -Gehaltes hartnäckig zurückhält.¹⁴⁾

Aus den mitgeteilten Analysen geht hervor, daß ein definiertes Silicid nicht vorliegt, auch wenn man die Oxyde unberücksichtigt läßt. Die Präparate enthalten verhältnismäßig wenig Silicium, obwohl die stöchiometrische Zusammensetzung des Zirkonsilicates ($ZrSiO_4$) ein der Formel $ZrSi$ entsprechendes Silicid erwarten ließ. Das einzige bisher mit Sicherheit bekannte Zirkonsilicid ist nach der Formel $ZrSi_2$ ¹⁵⁾ zusammengesetzt. Der geringe Siliciumgehalt unseres Reduktionsproduktes läßt vermuten, daß die beiden Elemente in statu nascendi bei der herrschenden Temperatur sich nur teilweise miteinander verbinden¹⁶⁾, so daß das ungebundene Silicium bei der Behandlung mit Kalilauge entfernt, und das Zirkonium angereichert wird. Dieser Vorgang wird wahrscheinlich noch begünstigt durch die Verwandtschaft des Calciums, das ja im Überschuß angewandt wurde, zum Silicium. Das aus dem Hyacinth gewonnene unreine Zirkonium hat ein spez. Gew. von 5,69 bei 18° ¹⁷⁾ und leitet im gepräbten Zustande den elektrischen Strom, so daß sich das Material im Vakuumlichtbogenofen umschmelzen ließ.

Garnierit ($NiO \cdot MgO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$).

Die Reduktion des Garnierits konnte zu einem Nickelsilicid führen, da das zugleich zu erwartende Siliciummagnesium bei der Behandlung mit Wasser zerstört werden mußte. Da auch der Aluminiumgehalt nicht in Betracht kam, konnte nur das stets vorhandene Eisen störend wirken. Das fein gepulverte Mineral (aus Neukaledonien) wurde zuvor

¹⁴⁾ Vgl. E. Wedekind, Ber. 44, 1753 (1911).

¹⁵⁾ Hönigschmidt, Wiener Monatshefte 27, 1074, und Wedekind, Z. f. Kolloid-Chemie 7, 249 (1910).

¹⁶⁾ Bei ca. 1000° vereinigen sich Zirkonium und Silicium ziemlich vollkommen, vgl. Wedekind, a. a. O. 250 und Gedenkboek van Beemelen, S. 207 [1910].

¹⁷⁾ Reines Zirkonium hat das spez. Gew. 6,39 während dem Zirkonsilicid $ZrSi_2$ die Dichte 4,86 zukommt (vgl. Koll. Z. 7, 249 (1910)).

bei höherer Temperatur entwässert, wobei die Farbe von grün nach gelb umschlägt. Die Umsetzung von 30 g Mineral mit 40 g Calcium lieferte nach der üblichen Aufarbeitung mit Wasser und Salzsäure 14 g eines schwarzen metallglänzenden Pulvers, das eine außerordentliche Widerstandsfähigkeit gegen verd. und konz. Säuren — auch gegen Königswasser —, sowie gegen die meisten alkalischen und sauren Schmelzmittel zeigte. Das einzige Lösungsmittel war ein Gemisch von Flußsäure und konz. Salpetersäure. Ein vollkommener Aufschluß für die Analyse konnte nur in der Boraxschmelze erzielt werden. Diese wurde in Wasser aufgenommen und mit Salzsäure eingedampft, um die Kieseläure unlöslich zu machen, die in bekannter Weise bestimmt wurde. Im Filtrat wurde zunächst das Eisen und dann das Calcium bestimmt (wobei wiederholte Fällung notwendig war, um ein Mitgehen des Nickels zu verhindern); in der ammoniakalisch gemachten Lösung wurde das Nickel elektrolytisch bestimmt. Im Filtrat hiervon fanden sich nur Spuren von Magnesia.

0,500 g Sbst. gaben 0,3026 g SiO_2 , 0,0333 g Fe_2O_3 , 0,0864 g CaO und 0,1274 g Ni.

In Prozenten ausgedrückt, stellt sich das Resultat folgendermaßen dar:

Ni	25,48%
Si	28,44%
Ca	12,34%
Fe	4,86%
Zusammen	70,92%

Es ergibt sich also ein Defizit von 29,08% welches wohl nur auf Kosten von Sauerstoff gesetzt werden kann; es bleibt nur zweifelhaft, mit welchen Elementen derselbe verbunden ist. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß hier zum ersten Male wesentliche Mengen von Calcium in einem Reduktionsprodukt auftreten. Dieses kann kaum an Sauerstoff allein gebunden sein, da Oxyd oder Silikat bei der langen Behandlung mit Säuren hätte gelöst werden müssen; dasselbe läßt sich wohl vom Eisen sagen, welches durch das Calcium auf alle Fälle reduziert sein mußte. Es bleibt also nur noch das Silicium als Sauerstoffträger übrig: die Kieseläure könnte durch nachträgliche Zersetzung von Metallsiliciden entstanden sein. Um in diese Verhältnisse einen Einblick zu tun, haben wir unser Silicid im Chlorstrom aufgeschlossen, wobei das an Metall gebundene Silicium verflüchtigt werden mußte, während die Kieseläure zusammen mit den nichtflüchtigen Chloriden zurückbleiben sollte. Der Versuch verlief insofern nicht ganz glatt, als das Siliciumchlorid etwas Nickel mitriß; immerhin kann die Menge des an Metall gebundenen Siliciums zu ca. 12% angegeben werden.

Das Reduktionsprodukt des Garnierits scheint somit hauptsächlich aus einem mit Eisen bzw. Eisen-silicid verunreinigten Nickel-Calcium-silicid zu bestehen.

¹⁸⁾ Das zu einer Pastille geprägte Pulver ist ein schlechter Leiter der Elektrizität; bei höheren Spannungen (72 Volt) erwärmt sich die Pastille schnell bis zur Rotglut unter Verminderung des Widerstandes.

Rhodonit ($MnSiO_3$).

Das verarbeitete Mineral stammte von Waitzschach; sichtbare Verunreinigungen waren nicht vorhanden. 35 g fein gepulvertes Mineral wurden mit 45 g Calcium umgesetzt; die Reaktion war deutlich erkennbar. Nach der Behandlung mit verd. Salzsäure hinterblieb ein hellgraues Pulver im Gewicht von 16 g. Da das Aussehen der Substanz schon auf einen geringen Gehalt von Silicid schließen ließ, wurde die Menge des an Metall gebundenen bzw. freien Siliciums durch Erhitzen des gut getrockneten Reduktionsproduktes im Chlorstrom ermittelt.

0,300 g St. gaben 0,0037 g SiO_2 (aus Siliciumtetrachlorid) und 0,0029 g $Fe_2O_3 + Mn_3O_4$ (aus mitgerissenen Chloriden), entsprechend 0,6% Si und 0,67% Fe + Mn.

Der Rückstand im Schiffchen wurde mit verd. Salzsäure ausgezogen. Im unlöslichen Anteil wurden 68,6% SiO_2 und 3,5% Mn in unlöslicher Form gefunden, während sich im gelösten Anteil 11,3% Mn fanden.

Danach haben sich also nur sehr geringe Mengen Silicid gebildet, und der ganze Effekt besteht im wesentlichen in einem fast vollkommenen Aufschluß des Minerals. Jedenfalls besteht das ursprüngliche Reduktionsprodukt, das dunkelgrau aussah, aus einem Gemisch von wenig Silicid bzw. Silicium mit Mangan bzw. Mangancalcium¹⁹⁾, welch' letztere dann bei der Behandlung mit Säure in Lösung gingen²⁰⁾. Die Herkunft der großen Mengen freier Kieselsäure könnte auf die Bildung und Zersetzung von Calciumsilicid bzw. eines Mangan-Calciumsilicids zurückgeführt werden.

Beryll ($Al_2O_3 \cdot 3 BeO \cdot 6 SiO_2$).

Da die Einwirkung von Calcium auf die bisher genannten Silikate durchweg einen guten Aufschluß bewirkte, haben wir noch das Verhalten des Berylls untersucht, aus dem Moissan und Lebeau, wie oben erwähnt, durch Reduktion mittels Calciumcarbids im elektrischen Ofen Beryllerde gewannen.

Die Umsetzung von 30 g Beryllpulver (von Kahlbaum bezogen) und 60 g Calciummetall erfolgt unter deutlichem Erglühen des Bombenrohres. Das Reaktionsprodukt besteht aus einer dunkelgrauen, mattmetallisch glänzenden Masse, welche nach dem Zerreiben zunächst mit Wasser behandelt wird, um das überschüssige Calcium zu zerstören. Auf Zugabe von Säuren erfolgt heftige Reaktion unter Entwicklung von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff. Wenn man nicht zu konz. Säure nimmt, findet man nach dem Abschlämnen der gebildeten Kieselsäure graue, metallische Körner auf dem Boden des Gefäßes, welche mit Wasser ausgewaschen werden können. Dieselben sind sehr hart und liefern nach dem Zerreiben im Achatmörser ein hellgraues Pulver, das an warme Natronlauge nur wenig freies Silicium abgibt und von Salzsäure unter Knattern und Feuerschei-

¹⁹⁾ Eine Mangancalciumlegierung ist von Warren (Chem. News. 73, 2 [1897]) beschrieben worden.

²⁰⁾ Hierbei ist zu beachten, daß auch die Reduktion von Manganoxyd mit Calcium nicht zur Darstellung von Manganmetall benutzt werden kann, da das Reduktionsprodukt schon durch Wasser und verd. schwache Säuren angegriffen wird.

nung angegriffen wird. Hier liegt anscheinend das bisher nicht beschriebene Berylliumsilicid²¹⁾ vor, das viel beständiger zu sein scheint, als das Siliciummagnesium. Der Aufschluß des Minerals ist ein ziemlich vollkommener, da die Silicidkörner durch Salzsäure — namentlich beim Erwärmen — unter Abscheidung von Kieselsäure völlig zerlegt werden, ohne daß unverändertes Silikat beobachtet werden konnte. Da der Kalk mit verd. Essigsäure leicht entfernt werden kann, und die Abtrennung der Kieselsäure und des Aluminiums von der Beryllerde keine Schwierigkeiten bietet, so ist die von uns benutzte Methode jedenfalls bequemer, als diejenige von Moissan und Lebeau.

Die Versuche werden mit anderen Silikaten, sowie mit Boraten, Phosphaten und Arseniaten fortgesetzt.

[A. 63.]

Verfahren zur Darstellung von Ammoniak und Ameisensäure aus Kalkstickstoff.

Von Ing. chim. H. SULZER.

(Eingeg. 14. 2. 1912.)

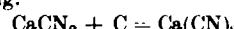
In den letzten Jahren wurden mit großem Eifer und teilweise Erfolg Versuche angestellt, um den Luftstickstoff technisch zu verwerten. Es haben sich zwei Verfahren herausgebildet. Das eine beruht auf der Verbindung des Luftstickstoffes mit Sauerstoff in Gegenwart elektrischer Funken; hierbei werden Nitrite und Nitrate, speziell des Calciums erhalten. Das andere Verfahren beruht auf der Absorption des Stickstoffs durch Calciumcarbid bei sehr hohen Temperaturen, wobei sich Calciumcyanamid, Kalkstickstoff, bildet. Beide Produkte finden, wenigstens soweit mir bekannt, nur Anwendung in der Landwirtschaft als stickstoffhaltige Düngemittel; eine anderweitige technische Verwertung der beiden Produkte als Ausgangsmaterialien für andere technisch verwendbare Substanzen ist meines Wissens noch nicht versucht worden.

Da sich anfangs für den Absatz des Kalkstickstoffs bei den konservativen Landwirten Schwierigkeiten zeigten, so daß derselbe ungenügend war, habe ich versucht, dieses neue Produkt als Ausgangsmaterial für andere technische Substanzen zu benutzen; das Folgende zeigt, wie mir dies gelungen ist.

Darstellung von Ammoniak und Ameisensäure aus Kalkstickstoff.

A. Überführung von Calciumcyanamid in Alkalicyanid.

Durch Addition von Kohlenstoff zu Calciumcyanamid wird Calciumcyanid erhalten nach folgender Gleichung:



Diese Operation ist umkehrbar; bei niedriger Temperatur erfolgt die Reaktion nach obiger Gleichung, bei höherer in umgekehrter Richtung. Da die Aufnahme von Kohlenstoff sich aber nur in geschmolzenem Zustand vollzieht, und ein geschmolzener

²¹⁾ Wir beabsichtigen, diese Verbindung synthetisch herzustellen und mit dem aus Beryll gewonnenen Produkt zu vergleichen.