

R h o d o n i t ($MnSiO_3$).

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 Stzt. 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.

B e r y l l (Al₂O₃ · 3 BeO · 6 SiO₂).

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 Abschlümen 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 Feuerschein-

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.)

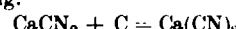
In den letzten Jahren wurden mit großem Eifer und teilweise Erfolg Versuche angestellt, um den Luftstickstoff technisch zu verwerten. Es haben sich zwei Verfahren herausgebildet. Das eine beruht auf der Verbindung des Luftstickstoffes mit Sauerstoff in Gegenwart elektrischer Funken; hierbei werden Nitrite und Nitrato, 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.

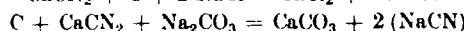
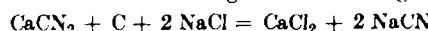
Durch Addition von Kohlenstoff zu Calciumcyanamid wird Calciumcyanid erhalten nach folgender Gleichung:



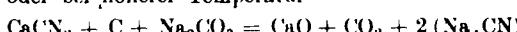
Diese Operation ist umkehrbar; bei niedriger Temperatur erfolgt die Reaktion nach obiger Gleichung, bei höherer in umgekehrter Richtung. Da die Aufnahme von Kohlenstoff sich aber nur in geschmolzenem Zustand vollzieht, und ein geschmolzener

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

Zustand erzielt erst über heller Weißglut wird, so bilden sich beim Schmelzen von Calciumcyanamid mit Kohle nur geringe Mengen von Calciumcyanid, und die Schmelze besteht in der Hauptsache aus unverändertem Calciumcyanamid; der Kohlenstoff verbrennt einfach zu Kohlenoxyd. Um dabei Cyanide zu erhalten, muß eine geschmolzene Masse bei niedriger Temperatur erhalten werden, was durch Zusatz von Schmelzmitteln erreicht wird. Werden als solche Alkalien oder deren Salze verwendet, so findet gleichzeitig eine Umsetzung zwischen den Erdalkalicyaniden und den Alkalien resp. deren Salzen statt unter Bildung von Alkalicyaniden. Die Reaktion verläuft bei Anwendung von Chloriden oder Carbonaten nach folgenden Gleichungen:



oder bei höherer Temperatur



Schmelzmittel. Es wurden nun Versuche angestellt, um zu ermitteln, welche Schmelzmittel sich am besten eignen. Zu diesem Zwecke wurden 40 g Kalkstickstoff von 20% Stickstoffgehalt mit 8 g Holzkohle und unten genannten Schmelzmitteln bis zum guten Schmelzen erhitzt und 20 Min. in diesem Zustande erhalten, und die flüssige Masse gerührt. Diese 40 g Kalkstickstoff ergeben eine Schmelze, enthaltend 15,4 g Cyanwasserstoffsäure. Zur Titration derselben wurde eine Lösung von Kupfersulfat verwendet und unter Zugabe von Ammoniak zur Cyanidlösung bis zur schwachen Blaufärbung titriert. Die Kupfersulfatlösung wurde auf Cyanikalium eingestellt, dessen Gehalt mit Silbernitrat festgestellt wurde. Für alle Versuche wurde die gleiche Menge Kalkstickstoff = 40 g verwendet.

	Gehalt der Schmelze an Cyanwasserstoffsäure: Theorie	
	g	%
70 g Kochsalz	9,35	60,7
65 g calc. Soda	9,2	59,9
40 g kaust. Soda zuerst geschmolz.	4,34	26,3
30 g Pottasche	4,32	37,4

Als Schmelzmittel erwiesen sich am geeignetsten Kochsalz und Soda, während Pottasche und kaust. Soda geringere Ausbeuten ergaben, was dadurch erklärt werden kann, daß die beiden letzteren Salze, hygrokopischer sind; es entwickelt sich dann beim Glühen Ammoniak, was durch den Geruch festgestellt wurde. Mit den Schmelzmitteln Kochsalz und Soda wurden weitere Versuche angestellt, um zu ermitteln, welche Mengenverhältnisse, Temperaturen, Zeitdauer und Mischungsarten die höchsten Ausbeuten ergaben. Verwendet wurde ein gußeiserner Tiegel mit Deckel.

Diverse Mengen von Kochsalz und Kohle.

Temperatur, Weißglut und Zeitdauer 30 Min.

	Gehalt der Schmelze an Cyanwasserstoffsäure: Theorie	
	g	%

70 g Kochsalz + 8 g Holzkohle	13,87	90,0
70 g Kochsalz + 12 g Holzkohle	11,96	75,0
40 g Kochsalz + ..	5,8	30,0
90 g Kochsalz + ..	11,7	72,2

Um eine ordentliche Ausbeute zu erlangen, müssen deshalb auf 100 T. Kalkstickstoff 170—180 Teile Kochsalz genommen werden. Bei geringeren Mengen Kochsalz erhält man keine ordentliche Schmelze; infolgedessen ist die Reaktion unvollständig. Ohne großen Einfluß auf die Ausbeute ist die Menge der Holzkohle, was zu erwarten war, da das Rohprodukt annähernd die zur Reaktion notwendige Menge an Kohlenstoff enthält. Bei einem größeren Überschuß an Kohle bildet sich Kohlenoxyd, das verbrennt, wobei möglicherweise die Cyanide mitzersetzt werden und mitverbrennen, was die pfirsichblütenfarbig gefärbte Flamme anzudeuten scheint. Dadurch ist die geringere Ausbeute an Cyanikalium in diesem Falle zu erklären.

Einfluß der Temperatur.

40 g Kalkstickstoff, 12 g Holzkohle pulverisiert und 70 g Kochsalz wurden 30 Min. in geschmolzenem Zustande unter zeitweiligem Rühren bei angegebenen Temperaturen erhalten.

	Gehalt der Schmelze an Cyanwasserstoff Theorie	
	g	%
Helle Weißglut	8,00	52,0
Schwache Weißglut	12,32	80,0
Helle Rotglut	10,00	65,0
Schwache Rotglut	8,12	52,7

Die beste Ausbeute wird somit bei schwacher Weißglut erzielt; bei höherer Temperatur wird offenbar ein Teil der Cyanide zerstört, bei niedrigerer ist die Reaktion unvollständig.

Einfluß der Zeitdauer.

Es wurden wieder obige Mengen verwendet und, die Temperatur auf schwacher Weißglut erhalten.

	Gehalt der Schmelze an Cyanwasserstoff Theorie	
	g	%
60 Minuten	8,00	52,0
30 Minuten	11,96	75,0
20 Minuten	12,32	80,0
15 Minuten	9,13	59,3

Bei richtiger Temperatur ist die Reaktion in ziemlich kurzer Zeit vollendet; bei zu langem Erhitzen, über 30 Min., wird offenbar ein Teil der Cyanide zerstört, bei zu kurzer Dauer, unter 20 Min., ist die Reaktion noch unvollständig.

Gestützt auf die erhaltenen Resultate, ergibt sich als am vorteilhaftesten für die Darstellung von Alkalicyaniden aus Kalkstickstoff folgendes:

Mischungsverhältnisse: 100 T. Kalkstickstoff, 20—25 T. Holzkohle und 180—200 T. Kochsalz.

Temperatur: schwache Weißglut.

Zeitdauer: 20—30 Minuten.

Mit calcinierter Soda wurden in der gleichen Weise Versuche angestellt, wiederum unter Verwendung von 40 g Kalkstickstoff.

Diverse Soda	Gehalt der Schmelze an Cyanwasserstoff Theorie	
calc.	g	%
60	10,37	67,8
50	11,77	76,4
40	12,35	80,2
35	12,80	83,0
30	12,90	83,8

Erhitzt wurde auf hell Weißglut, und die geschmol-

zene Masse während 15 Min. bei dieser Temperatur erhalten.

Wie diese Versuche zeigen, ist die Menge an Soda von keinem großen Einfluß auf das Resultat der Ausbeute; die geeignete Menge dürfte 30—40 g sein. Ein Mehr verringert die Ausbeute, und darunter erhält man keine ordentliche Schmelze mehr, so daß es zweifelhaft ist; ob dann noch alles Cyanamid in Cyanid umgesetzt wird.

Temperatur. Es wurden 40 g Kalkstickstoff, 9 g Holzkohle und 50 g Soda verwendet, und die Masse 15 Min. bei den angegebenen Temperaturen erhalten.

Gehalt der Schmelze an Cyanwasserstoff Theorie

	g	%
Schwache Weißglut	11,05	71,7
Helle Weißglut	11,77	76,4

Bei Anwendung von Soda anstatt Kochsalz muß eine etwas höhere Temperatur verwendet werden, was darin begründet liegen dürfte, daß der Schmelzpunkt der Soda etwas höher liegt als der von Kochsalz.

Nachdem die Versuche mit Kochsalz ergeben haben, daß ein zu langes Erhitzen schädlich ist, wurden nur einige Versuche in dieser Richtung angestellt, und zwar mit Kalkstickstoff, der Calciumhydrat enthielt, das sich beim Erhitzen in Anhydrid unter Abspaltung von Wasser umwandelt. Letzteres zersetzte einen Teil des Kalkstickstoffs unter Abspaltung von Ammoniak, woraus sich hier die geringeren Ausbeuten an Cyaniden ergeben.

Gehalt der Schmelze an Cyanwasserstoff Theorie

	g	%
5 Minuten	5,31	32,8
10 Minuten	6,35	39,2
20 Minuten	7,40	45,8
30 Minuten	7,03	43,4

Es zeigt sich auch hier, daß die Reaktion in 20 Min. beendet ist und darüber hinaus wieder eine Zersetzung der Cyanide stattfindet.

Die Anwendung von Soda gegen Kochsalz bietet insoweit Vorteile, als sich in der Schmelze lösliche Alkalicyanide und unlösliche Erdalkalcarbonate vorfinden, die sich leicht trennen lassen, was bei Anwendung von Kochsalz nicht der Fall ist, da sich dann neben den löslichen Alkalicyaniden ebenfalls lösliche Erdalkalichloride bilden, deren Trennung schwierig ist. Durch Verarbeitung der Schmelze auf Ammoniak und Ameisensäure durch Verseifung wird dieser Übelstand noch unangenehmer, da sich dann im Rückstande nach der Verseifung Formiate und Chloride vorfinden. Wird dieser Rückstand mit Schwefelsäure behandelt und hierauf destilliert, gehen Ameisensäure und Salzsäure miteinander über, da deren Siedepunkte annähernd gleich sind. Deren Trennung ist aber nur sehr schwierig und für die Praxis zu kostspielig. Wird daher Kalkstickstoff zur Darstellung von Ammoniak und Ameisensäure verwendet, so muß zur Darstellung der Alkalicyanide als Schmelzmittel Soda verwendet werden.

Für die Praxis dürfte sich folgendes Verfahren als am geeignetesten erweisen:

100 T. Kalkstickstoff, hydratfrei, werden mit 20 T. pulverisierter Holzkohle und 75—90 T. wasserfreier Soda gut gemischt, in einen eisernen Tiegel gebracht, und dieser bei möglichstem Luftabschluß

auf Temperaturen entsprechend heller Weißglut erhitzt. Bei dieser Temperatur erhält man die geschmolzene Masse 15—20 Min., röhrt sie zweimal um und läßt dann erkalten. Die Masse wird hierauf zerkleinert oder pulverisiert und ist zu weiterer Verarbeitung bereit.

Darstellung von Ammoniak und Ameisensäure aus Alkalicyaniden.

Die Nitrile der Fettreihe werden durch Verseifung in alkalischer oder saurer Lösung in Amine und Säuren gespalten nach folgender Gleichung:



Das Nitril der Ameisensäure, die Cyanwasserstoff-säure, muß sich gemäß obiger Gleichung bei der Verseifung im Ammoniak und Ameisensäure spalten. Ob diese Verseifung schon durchgeführt wurde, und in welcher Weise, darüber findet sich in der Literatur keine Angabe; einzig die Bemerkung findet sich in den Lehrbüchern: Durch Kochen einer Alkalicyanidlösung bilden sich Ammoniak und Ameisensäure (Beilstein). Ob diese Zersetzung vollständig sei, darüber findet sich in der Literatur nichts. Jedenfalls ist ein solch einfaches Kochen für eine technische Darstellung der beiden Substanzen unbrauchbar, da diese Methode zu langsam und zu umständlich ist, wie folgender Versuch beweist:

Es wurden 640 ccm einer Cyanidlösung, enthaltend 9,346 g Cyanwasserstoffsäure auf 130 ccm in offener Schale eingedampft, diese enthielten noch 8,143 g Cyanwasserstoffsäure. Es wurden also 1,203 g Cyanwasserstoffsäure zersetzt, gleich 12,87%. Um somit alles Cyanid zu zersetzen, müßte unter Ersatz des verdampften Wassers achtmal wiederholt werden. Es müßten somit ca. 4 l Wasser abdestilliert werden, welche 5,88 g Ammoniak enthalten würden, somit eine 0,15%ige Lösung. Die Konzentration derselben resp. deren weitere Verarbeitung auf Salze wäre daher kostspielig.

Es wurde eine Anzahl Versuche angestellt, ob in saurer oder alkalischer Lösung eine glatte Verseifung erzielt wird.

In saurer Lösung ist die Verseifung eine äußerst geringe, selbst bei mehrstündigem Kochen unter Rückfluß. Es wird ein Destillat erhalten, das hauptsächlich aus Cyanwasserstoffsäure neben sehr geringen Mengen Ameisensäure besteht. Es wäre auch diese saure Verseifung für eine technische Darstellung von Ameisensäure schwierig wegen der freiwerdenden Cyanwasserstoffsäure, die für die Arbeiter gefährlich wäre.

Die weiteren Versuche zielten nun dahin, durch alkalische Verseifung eine annähernd quantitative Zersetzung zu erhalten.

Verseifung kochend unter gewöhnlichem Druck.

Es wurden 7 g Cyankalium mit 20 g Natronlauge 40° Br. im Glaskolben unter Rückfluß erhitzt, dann abdestilliert und das Destillat in Schwefelsäure aufgefangen. An Ammoniak wurde nichts erhalten.

Ein zweiter Versuch wie oben, aber unter Zusatz von 220 ccm Wasser ergab nur Spuren von Ammoniak.

Es wurden 5 g Cyankalium, 25 ccm Natronlauge

40° Bé. unter Zugabe folgender Salze dreiviertel Stunde gekocht, dann abdestilliert und in verd. Schwefelsäure aufgefangen.

Ammoniak in % der Theorie

Bleinitrat, alkalisch	11
Kupferspäne	0
Kupferoxyd, alkalisch	0
Zinnoxyd	0

Diese Zusätze diverser Salze, die gewissermaßen als Kontaktsubstanzen wirken sollten, sind alle ohne Einfluß auf die Zersetzung.

Dauer der Verseifung.

3 g Cyankalium, einige Tropfen Natronlauge von 40° Bé. und 100 ccm Wasser wurden 30 Min. am Rückflußkühler gekocht, dann abdestilliert, Ammoniak und Wasser in verd. Schwefelsäure aufgefangen, von neuem 100 ccm Wasser in den Kolben gegeben, und die Operation mehrere Male wiederholt.

Konsum an Schwefelsäure in g % der Theorie

30 Minuten	0,2	2,86
30	0,3	4,3
30	0,2	2,86
20	0,28	4
20	0,18	2,6

130 Minuten 1,16 16,82

Die Verseifung geht also langsam vorstatten und bleibt unvollständig.

Nachdem die Versuche ergeben hatten, daß durch einfaches Kochen der Cyanidlösung mit Alkalien keine glatte und schnelle Verseifung erzielt wird, die für die Technik brauchbar wäre, so wurde unter Druck und bei Temperaturen über 100° diese Verseifung versucht. Anfangs wurde ein kupferner Autoklav mit aufschraubbarem Deckel und Ablaufhahn verwendet, nachher ein eiserner innen emailierter Autoklav. Der erstere wurde im Ölbad, dessen Temperatur gemessen wurde, erhitzt, der zweite ob direkter Flamme.

Um die günstigsten Verhältnisse punkto Temperatur, Zeittdauer und Konzentration zu ermitteln, wurden folgende Versuche angestellt.

3 g Cyankali, 15 g Natronlauge 40° Bé., 85 ccm Wasser wurden während 20 Minuten auf 150—175° erhitzt, dann abdestilliert und das Ammoniak in 10°_oiger Schwefelsäure aufgefangen. Die Operation wurde viermal wiederholt unter Ergänzung des abdestillierten Wassers. Neutralisiert wurden

$$0,17 + 0,51 + 0 + 0 = 0,68 \text{ g Schwefelsäure} = 30 \text{ Prozent der Theorie.}$$

3 g Cyankali, 10 ccm Natronlauge, 40° Bé. und 90 ccm Wasser wurden während 20 Min. auf 130° bis 150° erhitzt, sonst wie oben verfahren. Neutralisiert wurden:

$$0,3 + 0 + 0 + 0,3 \text{ g Schwefelsäure} = 13,3\% \text{ der Theorie.}$$

3 g Cyankalium, einige Tropfen Natronlauge und 220 ccm Wasser wurden während 20 Min. auf 150 bis 170° erhitzt, dann 95 ccm abdestilliert, der Hahn geschlossen und 20 Min. weiter bei dieser Temperatur erhalten und der Rest abdestilliert. Neutralisiert wurden:

$$0,37 + 0,28 = 0,65 \text{ g Schwefelsäure} = 28,8\% \text{ der Theorie.}$$

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die Verseifung bei höheren Temperaturen und unter Druck eine vollständigere ist als bei 100°, und zwar um so kompletter, je höher die Temperatur; immerhin scheint eine solche von über 170° die Ausbeute kaum zu verbessern. Die Konzentration der Lösung, sowie der Zusatz an Alkali scheint ohne wesentlichen Einfluß zu sein.

Im Autoklaven blieb eine körnige, teilweise in Wasser lösliche Masse zurück. Der lösliche Teil enthielt Alkaliformiate und Carbonate, dagegen keine Spur mehr eines Cyanides, so daß also die Verseifung als komplett betrachtet werden müßte. Wird aber der unlösliche Teil des Rückstandes mit Salzsäure behandelt, so entwickelt sich Cyanwasserstoffsaure, erkennbar durch ihren Geruch, und in der sauren Lösung sind beträchtliche Mengen Kupfer nachzuweisen. Es haben sich daher offenbar Kupfercyanide resp. Doppelcyanide gebildet, welche als unlösliche Cyanide nicht weiter verseift werden, daher die geringe Ausbeute an Ammoniak. Um diesen Unbelast zu vermeiden, wurde der Autoklav innen verzinkt, da Versuche ergeben hatten, daß Zinn weniger leicht als Kupfer von Cyankalium angegriffen wird.

In diesem verzinkten Autoklaven wurden 5 g Cyankali, 6 ccm Natronlauge 40° Bé. und 14,5 ccm Wasser während 10 Min. auf 150—170° erhitzt, dann abdestilliert, das Wasser wieder ersetzt und so die Operation mehrere Male wiederholt. Neutralisiert wurden:

$$0,49 + 0,6 + 0,21 + 0,6 + 0 + 0 = 1,9 \text{ g Schwefelsäure} = 83\% \text{ der Theorie.}$$

Es wurde somit durch die Vermeidung der Bildung von Kupfercyaniden die Ausbeute von 30 auf 83% erhöht. Es ergibt sich somit zur Evidenz, daß die Schuld an der geringen Ausbeute an Ammoniak der Bildung von unzersetzbaren Metallcyaniden resp. Doppelcyaniden zugeschrieben werden muß. Auch dieser verzinkte Autoklav wird durch diese eine Operation ziemlich stark angegriffen, so daß auch dieses Metall für die Technik nicht geeignet erscheint behufs Darstellung von Ammoniak und Ameisensäure aus Alkalicyaniden.

Es wurde nun ein Becherglas enthaltend die Cyanidlösung in den Autoklaven gebracht, und der Zwischenraum zwischen Glasgefäß und Autoklaven mit mehr oder weniger Wasser gefüllt.

3 g Cyankalium, 5 ccm Natronlauge von 40° Bé. und 80 ccm Wasser werden in ein Becherglas gebracht, und dieses im Autoklaven während 20 Min. auf 150 bis 170° erhitzt, dann abdestilliert. Von Schwefelsäure wurden neutralisiert 0,42 g = 18,6% der Theorie. Werden nun wieder 80 ccm Wasser ins Becherglas gefüllt und weiter 80 ccm in den Zwischenraum zwischen Becherglas und Innenwand des Autoklaven, und von neuem auf 170° wie oben erhitzt, dann abdestilliert, so wurden diesessmal 1,39 g Schwefelsäure neutralisiert, = 61,5% der Theorie, also eine totale Ausbeute von 80,1%. Befindet sich außerhalb des Becherglases kein Wasser, so ist offenbar die Erhitzung der Cyanidlösung im Becherglas ungenügend ev. unterhalb der gemessenen Temperatur des Ölbades, weshalb die Zersetzung eine unvollständige ist.

Es wurde ein weiterer Versuch mit obigen Men-

gen angestellt, bei dem aber der Zwischenraum 240 ccm Wasser enthielt. Bei gleicher Temperatur und Zeitdauer wurde in einer Operation eine Ausbeute von 83% erzielt.

Es wurden nacheinander angegebene Mengen Wasser zu 3 g Cyankalium gegeben und jedesmal 30 Minuten auf 160—170° erhitzt.

Wasser außen	Schwefelsäure neutralisiert
ccm	g
240	1,13
160	0,84
150	0,29
100	0,14
650	2,30 g = 100% der Theorie.

Die Zersetzung ist also anfangs am stärksten und nimmt dann sukzessive ab.

Es wurden 3 g Cyankalium, einige Tropfen Natronlauge von 40° Bé. und Wasser wie unten angegeben während 15 Minuten auf 160—170° erhitzt, dann ein Teil abdestilliert, der Hahn geschlossen und 5 Min. so weiter erhitzt, dann der Rest abdestilliert mit

200 ccm Wasser = 0,92 g Schwefelsäure = 40%
 00 ccm Wasser = 0,97 g Schwefelsäure = 42%

Die Konzentration der Lösung hat also keinen zu großen Einfluß auf die Ausbeute.

Zur Ermittlung der günstigsten Temperatur wurden 3 g Cyankalium mit 150 ccm Wasser und einigen Tropfen Natronlauge auf unten angegebene Temperaturen erhitzt. Es wurden erhalten an Ammoniak in Prozenten der Theorie.

$$170-180^\circ = 63\%$$

Je höher die Temperatur ist, um so vollständiger ist die Zersetzung; unter 170° ist sie unvollständig oder dann sehr langsam.

Wurde während 45 Min. auf 160—170° erhitzt, so erhielt man 46% der theoretischen Ausbeute, also ist ein zu langes Erhitzen von Nachteil. Möglicherweise ist ein Verlust entstanden durch Unreinheiten des Apparates.

Konzentration

Bei 3 g Cyankalium war das eine Mal das Becherglas voll Wasser, das andere Mal enthielt es nur ein Drittel. Erhalten wurden an Ammoniak

Viel Wasser 70%
Wenig Wasser 28%

Also muß die Cyanidlösung nicht zu konzentriert sein.

Es wurden 5 g Cyankalium in 80 ccm Wasser

Es wurden 3 g Cyankalium in 80 ccm Wasser gelöst und einige Tropfen Natronlauge zugegeben, damit das Becherglas gefüllt und in den Autoklaven gebracht und in diesen noch weiter 150 ccm Wasser. Während 10 Minuten wurde nun der Autoklav auf den angegebenen Temperaturen erhalten, dann während 5 Min. abdestilliert, wiederum während 10 Min. geschlossen, erhitzt, abdestilliert usw.

Konsum an Schwefelsäure.

$$170^{\circ} - 180^{\circ} = 0,58 + 0,35 + 0,00 = 0,93 \text{ g}$$

total = 2.34 g

gleich 63% der Theorie.

Es hatten sich unlösliche Zinncyanide gebildet, die nicht weiter zersetzt wurden.

Der Rückstand der Destillation wurde kochend ausgelaugt, filtriert und das Filtrat konzentriert, dann kalt mit Schwefelsäure versetzt und die freie Ameisensäure abdestilliert. Erhalten wurden 2,3 g Ameisensäure entsprechend 65% der Theorie.

Der Versuch wurde wiederholt mit 240 ccm Wasser im Autoklaven bei Temperaturen von 170 bis 180°, es wurden nach viermaliger Destillation 2,6 g Schwefelsäure neutralisiert entsprechend 70% der Theorie. An Ameisensäure wurden 2,4 g erhalten, ebenfalls = 70% der Theorie. Die erhaltenen Zahlen beweisen, daß die Zersetzung der Alkalicyanide in Ammoniak und Ameisensäure entsprechend der Theorie stattfindet, ohne daß sich Nebenprodukte bilden oder die Ameisensäure weiter zersetzt würde.

In 100 cem Wasser wurden 3 g Cyankalium gelöst, mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt und tropfenweise in den auf 180—190° erhitzten Autoklavnen einfließen gelassen und sofort abdestilliert. An Ammoniak wurden nur 13% der Theorie erhalten; also ist eine Verseifung ohne Druck selbst bei hoher Temperatur nicht zu erreichen und sie vollzieht sich nicht momentan.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß eine technische Darstellung von Ammoniak und Ameisensäure durch Verseifung von Alkalicyaniden durchführbar ist. Weitere Versuche mit der cyanidhaltigen Rohschmelze von Kalkstickstoff mit Kohle und Soda haben ergeben, daß auch dieses Rohprodukt hierzu geeignet ist, und sich somit eine ökonomische Darstellung der beiden Substanzen nach dieser Methode durchführen läßt.

Eine Rohschmelze, enthaltend 3,7 g Cyanwasserstoffsäure, wurde in einem eisernen, innen emailierten Autoklaven mit Wasser auf 150° erhitzt, dann die Temperatur in 10 Minuten auf 170° erhöht und hierauf abdestilliert, solange noch Wasser überging. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht, filtriert, und das Filtrat eingedampft, dann kalt mit einem Überschuß an Schwefelsäure versetzt. Hierauf wurde die freie Ameisensäure abdestilliert. Es wurden erhalten:

Ammoniak = 2,18 g = 94% der Theorie,
Ameisensäure = 6,5 g = 103,1% der Theorie.

Daß etwas Ammoniak infolge Undichtheiten des Apparates verloren ging, ist wahrscheinlich, daher eine Ausbeute an dieser Substanz unter 100% erzielt wurde. In dem Destillat der Säure konnte etwas schweflige Säure nachgewiesen werden, womit die Ausbeute von etwas über 100% erklärt wird. Es ist somit durch diesen Versuch festgestellt, daß die cyanidhaltige Rohschmelze aus Kalkstickstoff mit Vorteil zur Darstellung von Ammoniak und Ameisensäure verwendet werden kann, und die Verseifung glatt und quantitativ verläuft.

Bei einem zweiten Versuch wurde eine Rohschmelze, enthaltend 7,83 g Cyanwasserstoffsaure wie oben verseift, aber nur das Ammoniak bestimmt. Erhalten wurden 4,9 g Ammoniak = 99,4% der Theorie, es ist also auch hier die Ausbeute eine quantitative.

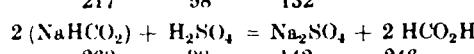
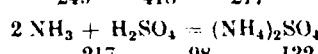
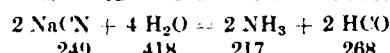
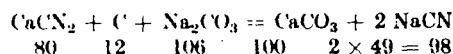
Aus allen diesen Versuchen ergibt sich, daß der Kalkstickstoff als billiges Ausgangsmaterial zur

Darstellung von Ammoniak und Ameisensäure mit Vorteil verwendet werden kann.

Für die technische Darstellung von Ammoniak und Ameisensäure aus der Rohschmelze von Kalkstickstoff dürfte am besten nach folgendem Verfahren gearbeitet werden:

Eine Rohschmelze aus Kalkstickstoff mit Kohle und Soda, enthaltend 100 Teile Cyanwasserstoff-säure, wird pulverisiert, mit der 50—60fachen Menge Wasser angerührt und in einen eisernen, innen emaillierten Autoklaven gefüllt, und dieser hierauf geschlossen. Nun beginnt man zu erhitzen, bis eine Temperatur von 170° erreicht ist. Während 10 Min. steigert man noch die Temperatur auf 190° , worauf man das Ventil öffnet und mit dem Abdestillieren beginnt. Nachdem etwa ein Drittel abdestilliert ist, schließt man von neuem das Ventil, da die Temperatur gewöhnlich bis auf 150° gesunken, und erhitzt geschlossen weitere 10 Min., worauf wieder ein Drittel abdestilliert wird. Das Gleiche wird ev. noch ein drittes Mal wiederholt, wenn nicht schon nach dem zweiten Male alles Ammoniak abgetrieben ist, was man leicht durch eine Titration des Destillates erfährt. Gewöhnlich ist aber schon nach der zweiten Operation alles Ammoniak abgetrieben. Dasselbe wird in Wasser oder einer Säure aufgefangen und auf bekannte Art und Weise auf eine handelsfähige Ware verarbeitet. Der Rückstand im Autoklaven wird dann zur Trockne eingedampft, um aus dem Alkaliformiat in bekannter Weise die freie Ameisensäure zu erhalten.

Die Reaktionen, vom Kalkstickstoff ausgehend, finden nach folgenden Gleichungen statt:



100 kg Kalkstickstoff von 20% Stickstoffgehalt ergeben somit theoretisch

$$\begin{aligned} \text{Schwefelsaures Ammoniak} &= 94 \text{ kg} \\ \text{Ameisensäure} &= 65,5 \text{ kg.} \end{aligned}$$

Hierzu werden verbraucht:

	kg
Calcinierte Soda	85
Holzkohle	20
Kalkstickstoff	100
Schwefelsäure zur Neutralisation des Ammoniaks und Zersetzung der Formiate . . .	160

Es ist nun durch diese Arbeit der Beweis erbracht, daß der Kalkstickstoff nicht nur der Landwirtschaft dient, sondern auch das Ausgangsmaterial für andere wertvolle technische Produkte ist. Speziell Ammoniak und Ameisensäure werden zu Preisen dargestellt, die ganz bedeutend unter den heutigen liegen, so daß es nur eine Frage der Zeit ist, ob nicht dieses sehr billige Ammoniak als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Salpetersäure und deren Produkten, die Ameisensäure aber zur Herstellung der weiteren Formylderivaten, wie z. B. Methylalkohol und Formalin dienen wird.

Neue Reaktion auf Ameisensäure.

Bei der Schmelze von Kalkstickstoff mit Kochsalz bilden sich, wie bereits bemerkt, in der Schmelze Alkalicyanide, die sich beim endgültigen Zersetzen mit Schwefelsäure in Ameisensäure und Salzsäure spalten, welche beim Abdestillieren miteinander übergehen. In dem Destillat, das ein Gemisch beider enthält, läßt sich die Ameisensäure mit Silbernitrat nicht mehr nachweisen, da eine Spur Chlor die Reduktion zu Silber vollkommen verhindert, wie auch aus der Literatur zu ersehen ist. Es handelte sich daher darum, eine neue Reaktion auf Ameisensäure bei Gegenwart von Chlor zu finden. Es hat sich in Analogie mit Aldehyd gezeigt, daß die Chromsäure hier vorzügliche Dienste leistet, und Chlor keineswegs schädlich ist. Es findet die bekannte Reduktion von Chromsäure zu Chromtrioxyd statt. Wird eine Lösung von Kaliumbichromat mit konz. Schwefelsäure versetzt, derselben einige Tropfen eines Gemisches von Salzsäure und Ameisensäure zugesetzt und erwärmt, so findet sofort ein Farbumschlag von Orange in Grün statt, was bei der Salzsäure nicht stattfindet. Diese Reaktion hat mir in diesem Falle vorzügliche Dienste geleistet und ist bestens zu empfehlen.

[A. 28.]

Über die Bildung von Silicatmineralien aus wässriger Lösung bei höherer Temperatur.

Nach Versuchen von W. J. MÜLLER und J. KÖNIGSBERGER.

(Vorgetragen von Wolf J. Müller im Rheinischen Bezirksverein am 13./1. 1912.)

(Eingeg. 22/3. 1912.)

M. H.! Der Stoff, der in der unbelebten Natur in der größten Zahl von Verbindungen und wohl auch nächst dem Sauerstoff, in größter Menge erscheint, ist das Silicium. Und doch ist die Chemie des Siliciums, verglichen mit der des ihm so nahe stehenden Kohlenstoffs, dürfsig zu nennen. Der Grund hierfür liegt wohl darin, daß die rein chemischen Methoden, welche die Chemie des Kohlenstoffs so weitgehend entwickeln halfen, bei Silicium versagen. Und wenn auch namhafte Forscher ihre Bestrebungen auf die Darstellung von Siliciumverbindungen richteten, so blieben diese Versuche immer vereinzelt. Hierzu kam noch, daß den interessantesten Problemen der Siliciumchemie, der Aufklärung der Natur und Entstehung der natürlichen Silicatminerale mit rein chemischen Methoden kaum beizukommen war. Hier sind in der letzten Zeit Fortschritte zu verzeichnen, die in der Anwendung physikalisch-chemischer Methoden ihren Grund haben. Ich meine hier in erster Linie die Untersuchungen in den Laboratorien in Washington von Day und seinen Mitarbeitern und in Wien von Doepler und seinen Schülern, sowie die theoretischen Betrachtungen von Vogt in Christiania.

Die Mitteilungen, die ich heute machen möchte, beziehen sich auf ein spezielles Problem, auf die Bildung von Silicatmineralien aus wässriger Lö-