

Methode zur quantitativen Bestimmung des Methylalkohols benutzt werden. Über eine Methode zur Bestimmung des Methylalkohols mittels Chromsäure berichtet J. Meyerfeld¹⁵⁴⁾.

Der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering)¹⁵⁵⁾ ist ein Verfahren zur Spiritusvergällung mittels Allylformiat patentiert worden. H. Oldekop¹⁵⁶⁾ bespricht die neueren Anforderungen, die an Vergällungsholzgeist gestellt werden, und deren wesentlichste die Anforderung eines Höchstgehaltes von 40 Gew.-% Methylalkohol ist. Die Methylalkoholbestimmung hat nach der Methode von Verley & Bölsing¹⁵⁷⁾ durch Veresterung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin zu erfolgen.

R. Heinze¹⁵⁸⁾ hat verschiedene Apparatebaumaterialien auf die Widerstandsfähigkeit gegen den zerstörenden Einfluß der in Kartoffelmaischen vorkommenden Säuren untersucht. Am wenigsten wurde emailliertes Gußeisen angegriffen, am stärksten Gußeisen ohne Gußhaut. Kupfer und Aluminium wurden nur wenig, und zwar annähernd gleich stark angegriffen.

H. Wüstenfeld¹⁵⁹⁾ ist es nunmehr gelungen, die Schnellessigbereitung mittels Reinzuchtessigbakterien im Großbetrieb durchzuführen, nachdem bereits seit Jahren erfolgreiche Versuche im Kleinen gemacht worden waren. Um die Lebensdauer von Essigbakterienkulturen, die eine nur recht beschränkte ist, zu erhöhen, empfiehlt H. Frings jun.¹⁶⁰⁾ die Verwendung flüssiger Nährböden anstatt fester und die Aufbewahrung in Gefäßen, bei denen die luftberührte Oberfläche im Verhältnis zur Flüssigkeitsmenge klein ist. Ein vom Vf. konstruierter, für diesen Zweck geeigneter Kulturkolben wird beschrieben. Versuche mit einem Dreheßigbildner ergeben, wie H. Wüstenfeld und Th. Foehr¹⁶¹⁾ mitteilen, daß die Leistungsfähigkeit dieses Bildners eine wesentlich geringere ist als die der üblichen Bildner. Andererseits ist aber die Ausbeute eine sehr gute, und die Qualität des Essigs eine hervorragende. Geringe Infektionsmöglichkeit und leichte Sterilisierbarkeit des Bildners müssen als weitere Vorzüge des Bildners erwähnt werden.

In einer Arbeit über den Ameisensäuregehalt einiger Essigessenzen und Essige zeigen dieselben Vf.¹⁶²⁾, daß die Spritessige in ihrer großen Mehrzahl keine Ameisensäure enthalten. In Weinessigen fanden sich stets geringe Mengen Quecksilberchlorid reduzierende Substanzen. Der Ameisensäuregehalt der Essenzen lag bei 0,017–1,26%. [A. 65.]

Die technischen Methoden zur Gewinnung von Dicyandiamid aus Kalkstickstoff vom Standpunkt der chemischen Kinetik.

Von G. GRUBE und P. NITSCHKE.

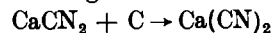
Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektrochemie und physikalische Chemie an der Techn. Hochschule zu Dresden.)

(Eingeg. 17./4. 1914.)

1. Einleitung.

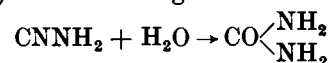
Die stetige schnelle Steigerung der Kalkstickstoffproduktion in den letzten Jahren und der Umstand, daß besonders in den Anfangsstadien der Kalkstickstoffindustrie die Landwirtschaft sich nur schwer entschloß, den Kalkstickstoff als Düngemittel zu verwenden, haben zur Ausarbeitung von Verfahren geführt, welche die Überführung des im Kalkstickstoff enthaltenen Stickstoffes in andere

brauchbare Stickstoffverbindungen ermöglichen. So hat es sich gezeigt, daß man aus Kalkstickstoff durch Behandeln mit überhitztem Wasserdampf den Stickstoff quantitativ in Form von Ammoniak gewinnen kann. Man hat ferner versucht, dadurch, daß man den Kalkstickstoff bei Gegenwart eines Alkalisalzes, z. B. Kochsalz oder Soda, als Flußmittel, auf höhere Temperatur erhitzt, das Calciumcyanamid in Cyanid überzuführen gemäß der Gleichung:



Endlich sind in der jüngsten Zeit einige Methoden bekannt geworden, mit Hilfe deren man, ausgehend von dem wässerigen Auszuge des Kalkstickstoffes, einerseits Harnstoff und andererseits Dicyandiamid gewinnen kann.

Zur Darstellung von Harnstoff verfährt man so, daß man den wässerigen Auszug des Kalkstickstoffes, der alkalisch reagiert, mit so viel Schwefelsäure ansäuert, daß die Säure im Überschuß vorhanden ist, und die Lösung längere Zeit erwärmt¹⁾. Dann wird gemäß der Gleichung:



das in der Lösung befindliche Cyanamid in Harnstoff überführt. Die Geschwindigkeit der Harnstoffbildung in sauren oder auch neutralen Cyanamidlösungen wird sehr erhöht, wie Imendorff und Kappen²⁾ gefunden haben, wenn gewisse Katalysatoren in der Lösung zugegen sind. Immer aber ist, wie es scheint, die Bildung von Harnstoff aus Cyanamidlösungen an eine saure Reaktion der Lösung gebunden.

Will man dagegen aus dem wässerigen Kalkstickstoffauszuge Dicyandiamid gewinnen, so muß man in alkalischer Lösung bei höherer Temperatur arbeiten. Schon im Jahre 1862 teilt J. Haag³⁾ eine Beobachtung Streckers mit, daß eine wässrige Lösung von Cyanamid, mit einigen Tropfen Ammoniak oder Anilin versetzt, in der Wärme sich nach kurzer Zeit in eine Krystallmasse von Dicyandiamid verwandelt. Später hat dann Erlwein⁴⁾ gefunden, daß beim Auslaugen des Kalkstickstoffes mit Wasser Dicyandiamidbildung auftritt, und neuerdings hat F. Reiß⁵⁾ darauf hingewiesen, daß Dicyandiamid in wässerigen Cyanamidlösungen bei höherer Temperatur in Gegenwart von Oxyden, Hydroxyden und Carbonaten der Alkalien und alkalischen Erden gebildet wird.

In der deutschen Patentliteratur sind zwei Methoden zur Gewinnung von Dicyandiamid aus Kalkstickstoff beschrieben: Nach dem Verfahren des Österreichischen Vereins für chemische und metallurgische Produktion in Außig⁶⁾ fällt man aus dem wässerigen Auszug des Kalkstickstoffes bei Gegenwart einer der Hälfte des vorhandenen Cyanamids äquivalenten Menge Ammoniak den Kalk mit Kohlensäure aus und dampft die vom Calciumcarbonatniederschlag getrennte Lösung zur Krystallisation oder ganz zur Trockne ein. Es wird also bei diesem Verfahren die vom Kalk befreite Cyanamidlösung bei Gegenwart von Ammoniak bzw. Ammoniumcarbonat eingedampft. Nach einem zweiten von Imendorff und Kappen gefundenen Verfahren⁷⁾ gewinnt man das Dicyandiamid, indem man neutrale oder alkalische Lösungen von Cyanamid bei Gegenwart von Cyanamidverbindungen der Schwermetalle als Bodenkörper auf höhere Temperatur erwärmt.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, einmal den Reaktionsverlauf der Dicyandiamidbildung nach diesen beiden Verfahren und die technische Brauchbarkeit derselben experimentell zu studieren und zweitens ein neues Verfahren zur Gewinnung von Dicyandiamid aus Kalkstickstofflösungen mitzuteilen, welches die Dicyandiamidbildung ebenfalls mit guter Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute gestattet und vor den obigen Verfahren einige Vorzüge zu besitzen erscheint.

¹⁾ D. R. P. 239 309 der Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolaget.

²⁾ D. R. P. 254 474, 256 524, 256 525, 257 642, 257 643.

³⁾ Liebigs Ann. 122, 22 (1862).

⁴⁾ Angew. Chem. 16, 520 (1903).

⁵⁾ Biochem. Z. 25, 460 nach Chem. Zentralbl. 1910, II, 377.

⁶⁾ D. R. P. 252 273.

⁷⁾ D. R. P. 257 769.

¹⁵⁴⁾ Chem.-Ztg. 37, 649.

¹⁵⁵⁾ D. R. P. 258 243; Angew. Chem. 26, II, 330 (1913).

¹⁵⁶⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 26, 129; Angew. Chem. 26, II, 644 (1913).

¹⁵⁷⁾ Ber. 34, 3354.

¹⁵⁸⁾ Z. Spiritus-Ind. 36, 351.

¹⁵⁹⁾ Deutsche Essigind. 17, 381.

¹⁶⁰⁾ Deutsche Essigind. 17, 114.

¹⁶¹⁾ Deutsche Essigind. 17, 73.

¹⁶²⁾ Deutsche Essigind. 17, 46.

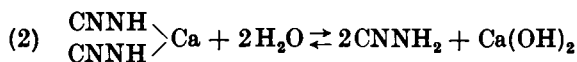
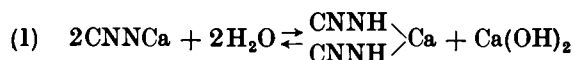
2. Theoretisches.

In einer früheren Mitteilung⁸⁾ war der Nachweis geführt, daß Cyanamid, sowie Dicyandiamid in alkalischer wässriger Lösung als sehr schwache Säuren fungieren, und zwar wurde die Säuredissociationskonstante des Cyanamids bei 25° von der Größenordnung 1.10⁻¹¹ und die des Dicyandiamides von der Größenordnung 1.10⁻¹³ gefunden. Da hiernach das Cyanamid eine sehr schwache Säure ist, so sind seine Salze in wässriger Lösung stark hydrolytisch gespalten. Der Kalkstickstoff enthält das Cyanamid in Form seines neutralen Calciumsalzes CNNCa. Behandelt man nun Kalkstickstoff mit Wasser, so geht nicht das Calciumcyanamid als solches in Lösung, sondern man findet, daß in den Lösungen viel weniger Kalk enthalten ist, als diesem Salze entspricht. Dies ergibt sich z. B. aus folgendem Versuche: 350 g Kalkstickstoff wurden unter Rühren allmählich zu 1 l Wasser zugesetzt; nachdem der gesamte Kalkstickstoff hinzugefügt war, wurde bei Zimmertemperatur weiter gerührt und von Zeit zu Zeit der Cyanamid- und Kalkgehalt der Lösung bestimmt. Die Resultate des Versuches finden sich in Tabelle 1. Die in der ersten Spalte wiedergegebenen Zeiten sind gerechnet von dem Moment an, als der gesamte Kalkstickstoff der Lösung zugefügt war, die zweite und dritte Spalte enthalten den analytisch ermittelten Cyanamid- und Kalkgehalt der Lösung, ausgedrückt in Gramm Stickstoff und Gramm CaO pro Liter. In der vierten Spalte ist nach dem gefundenen Cyanamidgehalt der Kalkgehalt ausgerechnet unter der Voraussetzung, daß in der Lösung das saure Calciumcyanamid $\text{CNNH} > \text{Ca}$ vorhanden wäre, während die letzte Spalte die dem neutralen Calciumcyanamid theoretisch entsprechende Kalkmenge enthält.

Tabelle 1.

Zeit in Minuten	Gefunden		Dem in der Lösung befindlichen Cyanamid entspr. g CaO p. L. wenn in der Lösung vorhanden wäre:	
	Cyanamid g. N p. L.	Kalk g. CaO p. L.	$\text{CNNH} > \text{Ca}$	CNNCa
20	25,27	25,89	25,26	50,51
50	35,94	35,60	35,92	71,84
80	39,31	39,78	39,29	78,58
100	45,49	45,31	45,47	90,93

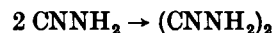
Aus Tabelle 1 geht hervor, daß in dem wässrigen Auszuge des Kalkstickstoffes nicht das neutrale Salz CNNCa vorhanden ist, vielmehr stimmen die analytisch ermittelten Kalkmengen befriedigend mit den Werten überein, welche unter der Voraussetzung berechnet sind, daß in der Lösung das saure Cyanamidcalcium zugegen ist. Es tritt also offenbar beim Behandeln des Kalkstickstoffes mit Wasser das neutrale Calciumcyanamid mit dem Wasser in ein hydrolytisches Gleichgewicht, und zwar sind, da das Cyanamid eine zweibasische Säure ist, folgende zwei Vorgänge möglich:



Da nach obigem Versuch die Lösung nur so viel Kalk enthält, als dem sauren Calciumcyanamid entspricht, so ergibt sich, daß die Reaktion (1) in der Lösung vollkommen im Sinne von links nach rechts verlaufen ist, daß also das neutrale Calciumcyanamid in wässriger Lösung quantitativ in das saure Calciumcyanamid und Calciumhydroxyd hydrolytisch gespalten ist. Das Gleichgewicht (2) dagegen liegt sehr stark auf der linken Seite. Da das gemäß Gleichung (2) durch Hydrolyse gebildete Calciumhydroxyd schwer löslich ist, — die Löslichkeit des Ätzkalkes in Wasser beträgt etwa 1,3 g CaO pro Liter —, so müßte eine irgendwie erhebliche hydrolytische Spaltung des sauren Calcium-

cyanamids im Analysenresultat zum Ausdruck kommen. Eine solche ist aber auch auf Grund des Wertes der Dissoziationskonstante des Cyanamides theoretisch nicht zu erwarten. Denn man wird annehmen dürfen, daß das saure Calciumcyanamid etwa im gleichen Maße hydrolytisch dissoziiert ist, wie das saure Natriumcyanamid, für welches früher für den Fall, daß es in molarer Lösung bei 25° vorliegt, der Hydrolysegrad zu 0,02 berechnet wurde.

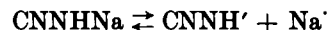
Weitere in unserer früheren Untersuchung angestellte kinetische Versuche ergaben dann das interessante Resultat, daß die Geschwindigkeit des Polymerisationsvorganges:



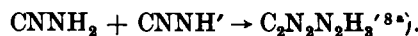
in ätznatronhaltiger Lösung dann ein Maximum aufweist, wenn die Konzentration der Ausgangslösung so gewählt war, daß auf 1 Mol NaOH in der Lösung 2 Mol CNNH₂ zugegen waren, mit anderen Worten, wenn in der Lösung auf 1 Mol freies CNNH₂ 1 Mol saures Salz CNNHNa vorhanden waren. Man konnte aus diesem Befunde den Schluß ziehen, daß der Polymerisationsvorgang nach dem Reaktionsschema



verläuft. Da nun das saure Cyanamidnatrium in verd. wässriger Lösung offenbar fast vollkommen gemäß der Gleichung:

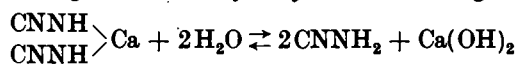


elektrolytisch dissoziiert ist, der Zusatz von Alkali zu einer neutralen Cyanamidlösung also zur Bildung von sauren Cyanamidionen führt, so wurde die weitere naheliegende Annahme gemacht, daß bei der Polymerisation des Cyanamides zu Dicyandiamid 1 Mol. nicht dissoziiertes Cyanamid mit einem sauren Cyanamidion reagiere, daß also der Mechanismus der Reaktion dargestellt werde durch die Gleichung:



Diese Erkenntnis des Reaktionsverlaufes gibt nun, wie seinerzeit schon betont wurde, den Hinweis auf einen neuen technischen Weg zur Gewinnung von Dicyandiamid aus dem wässrigen Auszuge des Kalkstickstoffes. Es wird nämlich der Polymerisationsvorgang in wässriger Lösung bei gegebener Temperatur und gegebener Gesamtcyanamidkonzentration der Lösung dann mit maximaler Geschwindigkeit verlaufen, wenn nicht dissoziiertes Cyanamid und CNNH-Ionen in einander nach obigem Reaktionsschema äquivalenter Menge in der Lösung vorhanden sind. Diese Forderung der Theorie ist sehr angenähert erfüllt, wenn bei Gegenwart einer starken Basis in der Lösung das vorhandene Alkali dem Cyanamid ein Viertel äquivalent ist. Der wässrige Auszug des Kalkstickstoffes enthält nun, wie oben dargetan, Kalk und Cyanamid nicht, wie es zur Durchführung des Polymerisationsvorganges wünschenswert wäre, im Äquivalenzverhältnis 1 : 4, sondern im Verhältnis 1 : 2.

Versucht man, durch Erhitzen des unveränderten Kalkstickstoffauszuges den Polymerisationsvorgang zu bewirken, so verläuft dieser, wie weiter unten gezeigt wird, ziemlich träge und nur unvollständig. Es beruht dieses auf einem Mangel des Reaktionsgemisches an undissoziiertem Cyanamid. Dieses ist ja in einer solchen Lösung nur so weit vorhanden, als gemäß dem hydrolytischen Gleichgewicht:



nicht dissoziiertes Cyanamid in der Lösung gebildet wird. Da der Hydrolysegrad einer normalen Lösung des sauren Cyanamidcalciums 0,02 beträgt, so würden also im wässrigen Auszuge des Kalkstickstoffes, der in bezug auf Cyanamid normal wäre, nur 2% des Cyanamides als nicht dissoziierte freie Säure und die übrigen 98% in Form des fast quantitativ elektrolytisch dissoziierten sauren Calciumsalzes vorhanden sein. Die für eine maximale Geschwindigkeit des Polymerisationsvorganges erforderliche Gleichheit von

^{8*)} Anmerkung bei der Korrektur: Dieser Auffassung des Reaktionsverlaufes sind auch kürzlich G. F. Morrell und P. Burgen beigetreten, vgl. Transactions of the Chemical Society (London) 105, 576 (1914).

⁸⁾ G. Grube und J. Krüger, Z. physikal. Chem. 86, 65 (1913).

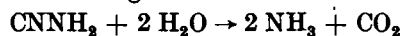
CNNH_2 und CNNH' ist also in einer solchen Lösung keineswegs gewährleistet, und deshalb ist auch die Reaktionsgeschwindigkeit nur eine kleine.

Versucht man, um auch das andere Extrem zu diskutieren, in einer reinen Cyanamidlösung den Polymerisationsvorgang einzuleiten, so findet hier bei 50° z. B. überhaupt keine merkbare Reaktion statt, und zwar deswegen, weil nun in der Lösung so gut wie gar keine CNNH -Ionen vorhanden sind. Fällt man also, wie dies bei dem Verfahren des Österreichischen Vereins für chemische und metallurgische Produktion geschieht, vor dem Beginn des Polymerisationsvorganges den Kalk aus der Lösung aus, so muß in der Lösung eine andere Basis zugegen sein, damit die für die Reaktion erforderlichen Cyanamidionen gebildet werden. Dieses geschieht im letzteren Falle durch die Gegenwart des vor der Kalkfällung zugesetzten Ammoniaks.

Man kann nun auch in dem kalkhaltigen Kalkstickstoffauszuge den Polymerisationsvorgang mit optimaler Geschwindigkeit vonstatten gehen lassen, wenn man nur so viel des an das Cyanamid gebundenen Kalkes ausfällt bzw. durch eine starke Säure neutralisiert, daß in der Lösung auf 1 Mol. an Cyanamid gebundenen Kalkes insgesamt 4 Mol. Cyanamid kommen. Um jedoch die Polymerisation in der Lösung auch mit optimaler Reaktionsgeschwindigkeit zu Ende zu führen, ist es zweckmäßig, in dem Maße, als das Cyanamid durch die Reaktion aus der Lösung verschwindet, auch den Kalk durch fraktionierte Ausfällung bzw. Neutralisation dem Cyanamidcalcium in dem Verhältnis zu entziehen, daß in der Lösung auch gegen Ende der Reaktion das anfangs eingestellte Konzentrationsverhältnis zwischen an Cyanamid gebundenem Kalk und Cyanamid bestehen bleibt. Man stellt also in der Ausgangslösung die Konzentration des sauren Calciumcyanamides so ein, daß die Konzentration des nicht dissoziierten Cyanamides gleich der Konzentration des sauren Cyanamidions ist, und erhält dadurch, daß man weiterhin während der Reaktion fortwährend in geeigneter Weise Kalk neutralisiert, dieses Konzentrationsverhältnis während der Polymerisationsreaktion möglichst dauernd aufrecht. Dieses Verfahren, welches im folgenden kurz als das der optimalen Kalkkonzentration⁹⁾ bezeichnet wird, soll in den nachstehenden Versuchen mit den bisher bekannten Methoden zur Gewinnung von Dicyandiamid verglichen werden.

3. Die Dicyandiamidbildung in kalkhaltiger Cyanamidlösung.

Zwei Momente sind es vor allem, die zu beachten sind, wenn man aus Cyanamidlösungen mit befriedigender Ausbeute Dicyandiamid gewinnen will, einmal muß man die Reaktion so leiten, daß Nebenvorgänge, wie Harnstoff- bzw. Dicyandiamidinbildung gar nicht oder nur in verschwindendem Maße auftreten, und zweitens muß der Vorgang sich bei nicht zu hoher Temperatur mit einer möglichst großen Geschwindigkeit abspielen, weil sonst in alkalischen Cyanamidlösungen leicht Stickstoffverluste durch Verseifung, etwa im Sinne der Gleichung:



auftreten können. Hierdurch sind nun auch die beiden Methoden, nach denen die verschiedenen Verfahren zu prüfen sind, gegeben: Man muß einmal durch genaue Ausbeutebestimmungen feststellen, daß das Dicyandiamid das einzige Produkt der Reaktion ist, und man muß andererseits auf kinetischem Wege untersuchen, bei welchem Verfahren die Dicyandiamidbildung mit der größten Reaktionsgeschwindigkeit eintritt.

Die Versuchsanordnung und analytische Bestimmungsmethode bei den zunächst zu schildernden kinetischen Versuchen war genau die gleiche, wie wir sie früher¹⁰⁾ ausführlich beschrieben haben. Die Cyanamidlösungen befanden sich in mit Korkstopfen verschlossenen Kolben aus Resistenzglas, welche in einem Thermostaten hingen, dessen Temperatur $60 \pm 0,2^\circ$ betrug. Der Cyanamidgehalt der Lösung wurde von Zeit zu Zeit titrimetrisch ermittelt. Der Gehalt der Lösung an freiem bzw. an Cyanamid gebun-

denem Kalk wurde durch Titration mit n. HCl bestimmt. Man kann nämlich, da das Cyanamid eine sehr schwache Säure ist, auch den Kalk des sauren Cyanamidcalciums durch Titration mit Salzsäure einwandfrei bestimmen.

Es wurde zunächst der Reaktionsverlauf in kalkhaltigen Cyanamidlösungen, die gleichen Cyanamidtiter, aber verschiedene $\frac{\text{CNNH}}{\text{CNNH}_2} > \text{Ca}$ -Konzentrationen besaßen, kinetisch verfolgt.

Die Ausgangslösungen wurden aus konz. Kalkstickstofflösungen durch Zusatz von Wasser und konz. Salzsäure in der Weise hergestellt, daß der Cyanamidgehalt der Lösung 1 Mol. pro Liter betrug, während der Gehalt der Ausgangslösungen an saurem Calciumcyanamid je nach den zugesetzten Mengen Salzsäure bei den verschiedenen Versuchen verschieden war. Sollte also z. B. 1 Liter einer Lösung hergestellt werden, deren Gesamtcyanamidgehalt 1 Mol. CNNH_2 pro Liter betrug, wovon die Hälfte als freies Cyanamid, die andere Hälfte als saures Calciumcyanamid vorhanden war, so wurde zu der berechneten Menge konz. Kalkstickstofflösung so viel konz. Salzsäure hinzugefügt, als zur Neutralisation von $\frac{1}{4}$ Grammoll CaO erforderlich ist, d. h. es wurde $\frac{1}{2}$ g-Mol. HCl hinzugefügt und dann mit der nötigen Menge Wasser verdünnt. Die auf diese Weise erhaltene Ausgangslösung enthielt den dem Cyanamid entzogenen Kalk also noch in Form von Chlorcalcium.

In der Tabelle 2 sind die Resultate der Versuche 1—3 zusammengestellt. Die angewandte Konzentration der Ausgangslösungen ist am Kopf jedes Versuches verzeichnet.

Tabelle 2.

Versuch 1—3. Temp. $60 \pm 0,2^\circ$.

1.		2.		3.	
2-n. CNNH_2 1-n. CaO		2-n. CNNH_2 0.523-n. CaCl_2 0.477-n. CaO		2-n. CNNH_2 0.896-n. CaCl_2 0.104-n. CaO	
Zeit Min.	n. CNNH_2	Zeit Min.	n. CNNH_2	Zeit Min.	n. CNNH_2
0	2,000	0	2,000	0	2,000
30	1,613	32	0,930	30	1,164
60	1,443	72	0,834	60	0,887
90	1,304	127	0,690	90	0,687
120	1,173	174	0,568	120	0,506
150	1,061			150	0,385

Es wurde der Polymerisation bei 60° überlassen in Versuch 1 der unveränderte Auszug des Kalkstickstoffes, in welchem also fast alles Cyanamid in Form des sauren Calciumsalzes und nur ein geringer, durch Hydrolyse abgespaltenen Bruchteil des Cyanamides als freie Säure zugegen ist. In dieser Lösung ist die Geschwindigkeit der Polymerisation ziemlich gering, nach 150 Minuten sind noch nicht 50% des vorhandenen Cyanamides in Dicyandiamid überführt.

Wesentlich größer, namentlich zu Anfang des Versuches, ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei Versuch 2. In der Ausgangslösung von Versuch 2 ist so viel Kalk durch Salzsäurezusatz dem Cyanamid entzogen, daß in der Lösung ungefähr auf 1 Mol. Gesamtcyanamid $\frac{1}{2}$ Mol. Cyanamidcalcium zugegen ist. Es ist in dieser Lösung also angenähert die Konzentration des nicht dissoziierten freien Cyanamides gleich der Konzentration der CNNH -Ionen. In einer solchen Lösung muß aber die Polymerisation mit maximaler Geschwindigkeit einsetzen. Dies ist in Versuch 2 der Fall, nach 30 Minuten sind schon 52,5% des Cyanamides in Dicyandiamid überführt. Im weiteren Verlaufe der Reaktion tritt jedoch eine erhebliche Verzögerung ein. Dies hat seinen Grund darin, daß, nachdem der Cyanamidgehalt der Lösung auf den Titer 0,93-n. gesunken ist, nun wieder der Kalkgehalt der Lösung — entsprechend 0,477-n. CaO — genügt, um alles noch vorhandene Cyanamid in das saure Calciumcyanamid zu überführen, so daß nun die weitere Reaktion unter denselben Bedingungen verläuft wie bei Versuch 1;

⁹⁾ Das Verfahren wurde am 4./6. 1913 von G. Grube und J. Krüger zum D. R. P. angemeldet.

¹⁰⁾ G. Grube und L. Krüger l. c.

der Mangel am freien Cyanamid ist Ursache der geringen Reaktionsgeschwindigkeit.

In Versuch 3 endlich sind die Konzentrationen der Ausgangslösung so eingestellt, daß ca. 10% des Cyanamides als saures Calciumsalz und ca. 90% als freies Cyanamid zugegen sind. In dieser Lösung befindet sich zu Beginn der Reaktion das freie Cyanamid im Überschuß, und demgemäß ist hier auch anfangs, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner als in Versuch 2. Dagegen ist am Schluß des Versuches 3 die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich größer als zu derselben Zeit in Versuch 2, da dann die Reaktionslösung von Versuch 3 in das Gebiet der optimalen Kalkkonzentration gelangt ist, so daß die Bedingungen für eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit gegeben sind.

Es verhalten sich also auch die kalkhaltigen Cyanamidlösungen so, wie es nach der Theorie zu erwarten war. Dies geht aber insbesondere aus dem in Tabelle 3 wiedergegebenen Versuch 4 hervor, der nach dem Verfahren der optimalen Kalkkonzentration ausgeführt wurde. Es wurde also versucht, durch Zusatz von Salzsäure während der Reaktion in der Lösung zwischen Gesamtcyanamid und an Cyanamid gebundenem Kalk das Äquivalentverhältnis von 4 : 1 dauernd aufrecht zu erhalten.

Tabelle 3.

Versuch 4. Temp. $60 \pm 0,2^\circ$.

Zeit Min.	n. CNNH_2	n. CaCl_2	n. CaO	Bemerkungen
0	2,000	0,526	0,474	
30	0,993	—	—	
36	—	0,744	0,256	Zusatz von Salzsäure
60	0,648	—	—	
81	—	0,843	0,157	Zusatz von Salzsäure
90	0,479	—	—	
120	0,331	—	—	
141	—	0,903	0,097	Zusatz von Salzsäure
150	0,280	—	—	
180	0,219	—	—	

Der gesamte Salzsäurezusatz während des Versuches betrug auf ein Ausgangsvolumen von 330 ccm 10 ccm konz. Säure. Da hierdurch die Lösung eine wenn auch geringfügige Verdünnung erfuhr, so wurden, damit Versuch 4 mit den Versuchen 1—3 vergleichbar war, die analytisch gefundenen Titer auf das Ausgangsvolumen von 300 ccm umgerechnet und die erhaltenen Werte in Tabelle 4 verzeichnet. Die Resultate der Versuche 1—4 sind in Fig. 1 nochmals graphisch in Form von Reaktionsgeschwindigkeitskurven wiedergegeben.

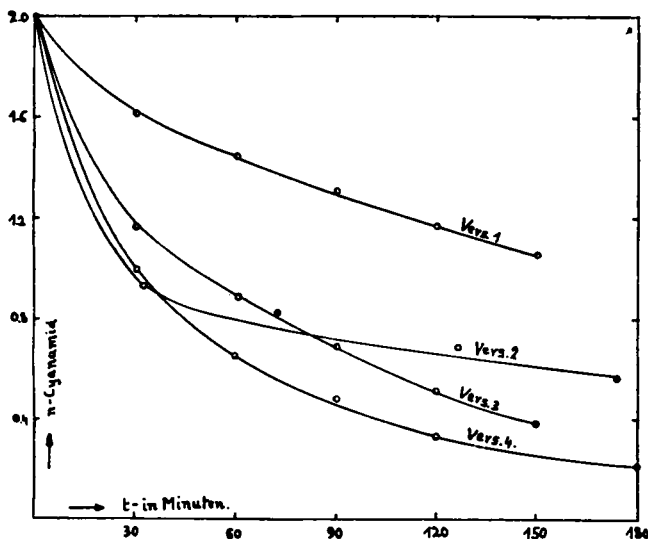


Fig. 1.

Aus Fig. 1 geht nun deutlich hervor, daß während des ganzen beobachteten Reaktionsverlaufes die Polymerisationsgeschwindigkeit im Versuch 4 am größten ist, ziemlich groß und bis gegen Ende der Beobachtungszeit erheb-

lich ist die Geschwindigkeit auch in Versuch 3. Sehr langsam verläuft im Vergleich mit den übrigen Versuchen die Reaktion in Versuch 1. Auch die starke und plötzliche Bremsung der Reaktionsgeschwindigkeit, die bei Versuch 2 eintrat, tritt in der graphischen Darstellung gut in die Erscheinung.

Es genügt auch das Verhalten kalkhaltiger Cyanamidlösungen in allen Punkten den Anforderungen der früher aufgestellten Theorie, welche besagte, daß der Mechanismus der Polymerisationsreaktion dargestellt sei durch die Gleichung:



Die Geschwindigkeit dieses Vorganges ist gegeben durch:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (\text{CNNH}_2) \cdot (\text{CNNH}')$$

Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des nach der zweiten Ordnung verlaufenden Vorganges bietet Schwierigkeiten, weil die Bestimmung der in der Lösung jeweils vorhandenen CNNH -Ionenkonzentration nicht ohne weiteres durchführbar ist. Denn es ist nicht zulässig, dieselbe in verdünnter Lösung einfach der analytisch gefundenen Konzentration des an Cyanamid gebundenen Kalkes gleichzusetzen, denn einerseits ist die auftretende hydrolytische Dissoziation zu berücksichtigen und andererseits muß man bedenken, daß auch das gebildete Dicyandiamid, da es als schwache Säure fungiert, einen Teil des Kalkes in Form des allerdings ziemlich stark hydrolytisch gespaltenen einbasischen Dicyandiamidcalciums bindet.

Befindet sich eine der reagierenden Komponenten in starkem Überschuß, so verläuft auch hier, wie in vielen anderen Fällen, der Vorgang nach der ersten Ordnung. Dies ergibt sich aus Tabelle 4, wo aus den Werten des Versuches 1 die Konstante erster Ordnung berechnet ist. In Versuch 1 bestand ja das Gesamtcyanamid der Lösung aus dem sauren Cyanamidcalcium. Es war also das CNNH' gegenüber CNNH_2 in diesem Falle in ganz erheblichem Überschuß.

Tabelle 4.

Konstanten erster Ordnung des Versuches 1.

Zeit Min.	n. CNNH_2	a	a - x	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
30	1,613	1,613	1,443	0,0016
60	1,443			
90	1,304			
120	1,173			
150	1,016			

Aus den bisher mitgeteilten Versuchen geht unzweifelhaft hervor, daß man in technisch brauchbarer Weise auch mit Hilfe des in Kalkstickstoff enthaltenen Ätzkalkes die Polymerisation des Cyanamides zu Dicyandiamid durchführen kann. Es ist zu diesem Zwecke nur erforderlich, durch fraktionierte Ausfällung bzw. Neutralisation des Kalkes das für einen schnellen Verlauf des Polymerisationsvorganges als zweckmäßig erkannte Konzentrationsverhältnis zwischen Kalk und Cyanamid in der Lösung einzustellen und während der Reaktion aufrecht zu erhalten.

4. Der Einfluß des Calciumchlorides auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Dicyandiamidbildung in kalkhaltiger Lösung.

Es interessierte uns nun weiterhin die Frage, ob das bei den Versuchen 2—4 in den Reaktionslösungen vorhandene Calciumchlorid von Einfluß auf die Geschwindigkeit der Polymerisationsreaktion sei. Diese Frage hat auch ein weitergehendes technisches Interesse, weil ein Teil der technischen Kalkstickstoffproduktion nach dem Verfahren von Polzenius¹¹⁾, bei welchem die Azotierungstemperatur durch Zusatz von Chlorcalcium zur Reaktionsmasse erniedrigt wird, ausgeführt wird. Dieses Chlorcalcium geht natürlich beim Behandeln des so dargestellten Kalkstickstoffes mit Wasser in Lösung, so daß in der Technik bei der

¹¹⁾ D. R. P. 163 320.

Dicyandiamidgewinnung häufig chlorcalciumhaltige Lösungen in Anwendung gelangen werden.

Zur experimentellen Untersuchung des Chlorcalcium-einflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde so verfahren, daß der Reaktionsverlauf in Parallelversuchen verfolgt wurde, bei denen Lösungen identischer Konzentrationsverhältnisse mit und ohne Zusatz von Chlorcalcium verwandt wurden. Das gewünschte Konzentrationsverhältnis zwischen Cyanamid und Calciumcyanamid wurde nicht, wie früher, durch Zusatz von Salzsäure, sondern durch partielle Fällung des Kalkes mit Schwefelsäure eingestellt. Je 2 Versuche mit und ohne Chlorcalciumzusatz, einmal bei Verwendung von Ausgangslösungen, bei denen die Hälfte des Cyanamides als saures Kalksalz, die andere Hälfte als freies Cyanamid zugegen war, und zweitens bei Verwendung von Ausgangslösungen, die nur 10% des Gesamtcyanamides als saures Kalksalz enthielten, sind in Tabelle 5 und 6 wiedergegeben.

Tabelle 5.

Versuch 5—6 Temp. $60 \pm 0,2^\circ$.

5		6	
2-n. CNNH_2 0,5-n. CaO		2-n. CNNH_2 0,5-n. CaO 1,460-n. CaCl_2	
Zeit Minuten	n. CNNH_2	Zeit Minuten	n. CNNH_2
0	2,000	0	2,000
30	1,072	30	1,007
75	0,932	75	0,739
120	0,818	120	0,679
165	0,754	165	0,550
210	0,684	210	0,371
255	0,624	300	0,327

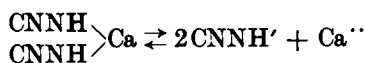
Tabelle 6.

Versuch 7—8 Temp. $60 \pm 0,2^\circ$.

7		8	
2-n. CNNH_2 0,1-n. CaO		2-n. CNNH_2 0,1-n. CaO 1,541-n. CaCl_2	
Zeit Minuten	n. CNNH_2	Zeit Minuten	n. CNNH_2
0	2,000	0	2,000
30	1,342	30	1,135
75	0,817	75	0,579
120	0,556	120	0,349
165	0,431	165	0,250
210	0,367	210	0,188
255	0,297	255	0,150

Es findet, wie aus Tabelle 5 und 6 hervorgeht, durch Zusatz von Chlorcalcium zu einer kalkhaltigen Cyanamidlösung eine ziemlich erhebliche Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit statt, und zwar wächst offenbar die Geschwindigkeitssteigerung mit zunehmender Chlorcalciumkonzentration der Lösung. Dieses erkennt man, wenn man Versuch 3 mit Versuch 7 und 8 und Versuch 2 mit Versuch 5 und 6 vergleicht. Die etwa gleichen Zeiten entsprechenden Cyanamidtiter der Lösung liegen bei Versuch 3 zwischen den Titern von Versuch 7 und 8. Demgemäß liegt auch, wie aus den Tabellen 2, 5 und 6 ersichtlich ist, die Reaktionsgeschwindigkeitskurve des Versuches 3 zwischen denen der Versuche 7 und 8.

Über den Mechanismus der Reaktionsbeschleunigung durch Calciumchlorid kann man auf Grund der vorliegenden Versuche nichts aussagen. Man könnte geneigt sein, anzunehmen, daß die geschwindigkeitsverändernde Wirkung dadurch zustande käme, daß das Dissoziationsgleichgewicht:



durch die bei Chlorcalciumzusatz erhöhte Calciumionenkonzentration nach der linken Seite verschoben wird, daß also die Konzentration des nicht dissoziierten Calciumcyanamides erhöht wird. In diesem Falle könnte jedoch eine Beschleunigung des Polymerisationsvorganges nur darin eine Erklärung finden, daß derselbe nicht, wie bisher angenommen, durch die Gleichung:



dargestellt wird, sondern daß dabei 2 Mol. freies Cyanamid mit 1 Mol. des nicht dissoziierten sauren Calciumcyanamides in Reaktion treten, daß also der Vorgang verlief nach der Gleichung:



Träfe diese Annahme zu, so müßte der Zusatz jedes andern stark dissoziierten Calciumsalzes zu einer kalkhaltigen Cyanamidlösung und auch der Zusatz jedes stark dissoziierten Natriumsalzes zu einer natriumcyanamidhaltigen Cyanamidlösung reaktionsbeschleunigend wirken. Daß jedoch das letztere nicht der Fall ist, konnte in den in der Tabelle 7 wiedergegebenen Versuchen 9 und 10 gezeigt werden. In diesen Versuchen wurde der Reaktionsverlauf in Lösungen, bei denen jedesmal die Hälfte des Gesamtcyanamides als saures Natriumsalz vorhanden war, mit und ohne Zusatz von Natriumnitrat kinetisch verfolgt.

Tabelle 7.

Versuch 9—10. Temp. $60 \pm 0,2^\circ$.

9		10	
2-n. CNNH_2 0,5-n. NaOH		2-n. CNNH_2 0,5-n. NaOH 2-n. CaNaNO_3	
Zeit Minuten	n. CNNH_2	Zeit Minuten	n. CNNH_2
0	2,000	0	2,000
30	1,113	30	1,113
60	0,990	60	1,023
90	0,939	90	0,959

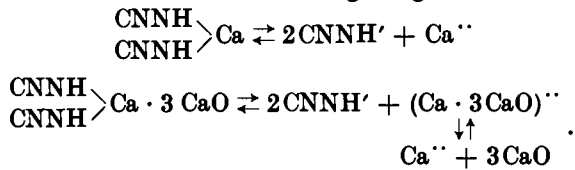
Aus den Versuchen 9 und 10 geht hervor, daß Zusatz von Natriumnitrat zu natronhaltigen Cyanamidlösungen keineswegs eine Erhöhung, sondern vielmehr im Sinne des bisher angenommenen Reaktionsmechanismus eine geringe Verkleinerung der Polymerisationsgeschwindigkeit zur Folge hat. Dieser Tatbestand ist nicht wohl vereinbar mit der Annahme, daß bei dem Vorgang freies Cyanamid mit nicht dissoziiertem sauren Cyanamidsalz in Reaktion tritt, vielmehr spricht er für die bisher angenommene Reaktion zwischen freiem Cyanamid und CNNH -Ion.

Man wird also vermuten dürfen, daß der reaktionsbeschleunigende Einfluß des Chlorcalciums in kalkhaltigen Cyanamidlösungen durch eine spezifisch-katalytische Wirkung des Chlorcalciums zustande kommt. Eine solche ist auch deswegen nicht unwahrscheinlich, weil andererseits bekannt ist, daß Chlorcalcium und Calciumhydroxyd miteinander unter Bildung eines Calciumoxychlorides reagieren.

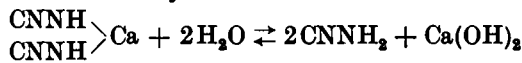
Wenn man einmal annimmt, daß dieses basische Chlorid, welches auch krystallisiert erhalten wird, und dann der Formel $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot 15\text{H}_2\text{O}^{12)}$ entspricht, in wässriger Lösung komplexe Kationen liefert gemäß dem Dissoziationsgleichgewicht: $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{CaO} \rightleftharpoons (\text{Ca} \cdot 3\text{CaO})'' + 2\text{Cl}^{13)}$, so ist es auch wahrscheinlich, daß hierdurch eine Veränderung der Polymerisationsgeschwindigkeit veranlaßt wird. Denn es besteht die Möglichkeit, daß sowohl die Konzentration der CNNH -Ionen als auch die Konzentration des freien Cyanamides in einer reagierenden Lösung durch Zusatz von Chlorcalcium auf diese Weise geändert wird. Einerseits wird man annehmen dürfen, daß auch die komplexen Kationen mit den CNNH -Ionen in Wechselwirkung treten,

¹²⁾ B. Zahorsky, Z. anorg. Chem. 3, 34 (1893).¹³⁾ Vgl. Abegg's Handbuch II, 2, 106.

so daß die CNNH-Konzentration der Lösung nun gegeben ist durch die beiden Dissoziationsgleichgewichte:



Andererseits wird auch die hydrolytische Dissoziation des sauren Calciumcyanamides im Sinne der Gleichung:



durch Bildung der komplexen Kationen des Calciumoxychlorides gesteigert werden und so die Konzentration der zweiten Reaktionskomponente, des freien Cyanamides, geändert.

Es besteht also, wie man sieht, die Möglichkeit, die Bildung eines basischen Calciumchlorides zur Erklärung des katalytischen Einflusses des Chlorcalciums auf die Polymerisation des Cyanamides in kalkhaltiger Lösung heranzuziehen. Um jedoch zu entscheiden, ob diese Erklärung tatsächlich richtig ist, wäre noch eine Reihe weiterer Versuche erforderlich gewesen, auf deren Durchführung vorläufig verzichtet wurde, da sie außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit liegen.

5. Der Reaktionsverlauf der Dicyandiamidbildung in ammoniakalischer Lösung.

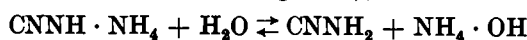
Die im nachfolgenden mitgeteilten kinetischen Versuche in ammoniakalischer Lösung wurden unternommen, um einen Vergleich ziehen zu können zwischen dem oben geschilderten Verfahren der optimalen Alkalikonzentration in kalkhaltiger Lösung und dem Verfahren des D. R. P. 252 273 des Österreichischen Vereins für chemische und metallurgische Produktion. Es ist hier zunächst die Frage zu erörtern: Wann ist in einer ammoniakalischen Cyanamidlösung die Konzentration der CNNH-Ionen gleich der Konzentration des freien, nicht dissoziierten Cyanamides, denn diese Bedingung muß ja erfüllt sein, wenn man mit optimaler Reaktionsgeschwindigkeit arbeiten will. Man wird auch bei ammoniakalischen Cyanamidlösungen die Konzentration der CNNH-Ionen in erster Annäherung gleichsetzen können der Konzentration des nicht hydrolytisch gespaltenen sauren Cyanamidammoniums. Die Konzentration des nicht hydrolytisch gespaltenen sauren Cyanamidammoniums ergibt sich aus dem Hydrolysegrad x dieses Salzes. Dieser ist gegeben durch

$$x = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{K_b \cdot K_s}{K_w}}}$$

Setzt man für 25° den Dissoziationsgrad des Ammoniaks $K_b = 1,9 \cdot 10^{-5}$, den Dissoziationsgrad des Cyanamides $K_s = 1 \cdot 10^{-11}$ und das Ionenprodukt des Wassers $K_w = 1,1 \cdot 10^{-14}$, so erhält man

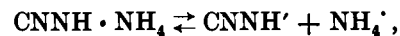
$$x = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{1,9 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-11}}{1,1 \cdot 10^{-14}}}} = 0,88.$$

Geht man nun, wie es im D. R. P. 252 273 vorgeschlagen ist, von einer Lösung aus, welche eine dem Gesamtcyanamid halb äquivalente Menge Ammoniak enthält, so entspricht diese Lösung der Zusammensetzung des sauren Cyanamidammoniums CNNH · NH₄. In einer solchen Lösung bestehen, unter Zugrundelegung des oben berechneten Hydrolysegrades 0,88, 12% des Gesamtcyanamides aus dem Salz CNNH · NH₄, während die übrigen 88% nach der Gleichung:



als freies Cyanamid hydrolytisch abgespalten sind. Wenn

man annimmt, daß das gesamte, in der Lösung befindliche Salz CNNH · NH₄ elektrolytisch dissoziiert ist nach:



so bestehen in einer Lösung des sauren Cyanamidammoniums nur 12% des Gesamtcyanamides aus CNNH-Ionen und 88% aus freiem Cyanamid. Es wird also in einer solchen Lösung keineswegs die Polymerisation mit einer maximalen Geschwindigkeit verlaufen, vielmehr sind, um eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen, höhere Ammoniakkonzentrationen erforderlich. Geht man z. B. von einer 0,5-n. Cyanamidlösung aus, so müßte, wie früher berechnet¹⁴⁾, deren Ammoniakkonzentration, wenn man den Dissoziationsgrad des Cyanamides gleich $1 \cdot 10^{-11}$ setzt, 3,4-n. sein, damit die Konzentration der CNNH-Ionen gleich der Konzentration des freien CNNH₂ wäre.

In Tabelle 8 sind drei Versuche wiedergegeben, in denen der Reaktionsverlauf in ca. 2-n. Cyanamidlösungen untersucht wurde, die an Ammoniak 0,299-, 0,886- und 1,810-n. waren. Noch stärker ammoniakalische Lösungen zu untersuchen, war leider nicht möglich, da die Cyanamiddtitration bei Gegenwart größerer Ammoniakmengen in der Lösung zu ungenau wird.

Tabelle 8.

Versuch 11–13. Temp. $60 \pm 0,2^\circ$

11		12		13	
1,962-n.CNNH ₂ 0,299-n.NH ₃		1,938-n.CNNH ₂ 0,886-n.NH ₃		1,902-n.CNNH ₂ 1,810-n.NH ₃	
Zeit Min.	n.CNNH ₂	Zeit Min.	n.CNNH ₂	Zeit Min.	n.CNNH ₂
0	1,962	0	1,938	0	1,902
60	1,179	25	1,433	30	1,163
105	0,823	55	0,935	60	0,780
150	0,616	85	0,741	90	0,586
195	0,506	115	0,536	120	0,467
240	0,387	145	0,437	150	0,387
285	0,323	175	0,391	180	0,347
		205	0,327	210	0,317
		235	0,307	240	0,297
				270	0,291

Die Resultate der Tabelle 8 sind in Fig. 2 graphisch wiedergegeben. Aus der Figur geht klar hervor, daß mit wachsendem Ammoniakgehalt der Lösung die Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation zunimmt. Dieses war auch nach den oben angestellten theoretischen Erörterungen zu erwarten. Es ergibt sich aber weiterhin das interessante

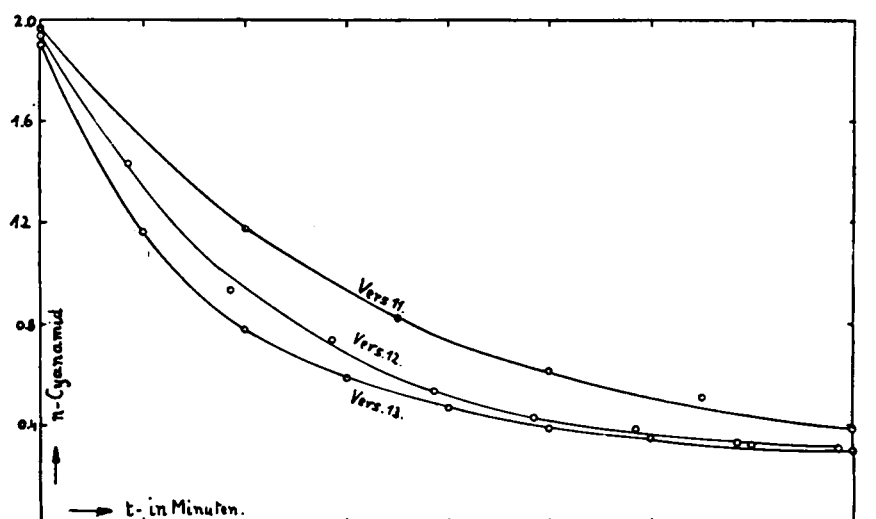


Fig. 2.

Resultat, daß der Vorsprung, den die 1,81-n. ammoniakalische Lösung infolge der größeren Reaktionsgeschwindigkeit

¹⁴⁾ G. Grube und J. Krüger l. c.

keit im Anfang hatte, nach ca. 240 Minuten von der 0,886-n. ammoniakalischen Lösung eingeholt ist. Es tritt also offenbar auch bei ammoniakalischen Cyanamidlösungen, wenn das Konzentrationsverhältnis Ammoniak zu Cyanamid in der Lösung zu hohe Werte während der Reaktion annimmt, eine Bremsung des Vorganges ein. Es ist deshalb auch ganz zwecklos, wie ein Vergleich von Versuch 12 mit Versuch 13 ohne weiteres ergibt, sehr hohe Ammoniakkonzentrationen anzuwenden. Wählt man andererseits die Ammoniakkonzentration, wie das in Versuch 11 geschehen ist, klein, so verläuft die Reaktion zu langsam. Man kann deshalb aus den mitgeteilten Versuchen den Schluß ziehen, daß die Angabe des D. R. P. 252 273, daß der Polymerisationsverlauf in Lösungen, deren Ammoniakkonzentration dem Gesamtcyanamidgehalt halb äquivalent ist, besonders günstig sei, durchaus den Tatsachen entspricht. Auch in einer solchen Lösung wird gegen Ende der Reaktion eine Bremsung der Geschwindigkeit wahrscheinlich eintreten. Da jedoch das Ammoniak aus der Lösung beim Eindampfen wieder abdestilliert wird, so kann man den schädlichen Ammoniaküberschuß entfernen und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit wieder steigern. Man wird also bei Anwendung von Ammoniak als Polymerisationsmittel durch zweckmäßige Wahl der Reaktionstemperatur und -zeit, sowie der Destillationsgeschwindigkeit in der Lage sein, eine vollkommene Umwandlung des Cyanamids in Dicyandiamid zu bewirken.

6. Der Reaktionsverlauf der Dicyandiamidbildung in neutraler Lösung bei Gegenwart von Cyanamidzink.

Das Verfahren des D. R. P. 257 769 von Immen-dorff und Kappen zur Gewinnung von Dicyandiamid besteht darin, daß man neutrale oder alkalische Lösungen von Cyanamid bei Gegenwart der schwer löslichen Cyanamidverbindungen der Schwermetalle als Bodenkörper auf höhere Temperatur erwärmt. Kappen hat auf Grund orientierender Versuche die Ansicht ausgesprochen¹⁵⁾, daß hierbei der Reaktionsverlauf darin besteht, daß die Cyanamidverbindungen der Schwermetalle beim Erhitzen in der Cyanamidlösung Dicyandiamid abspalten und sich mit Hilfe des noch in der Lösung vorhandenen Cyanamids wieder regenerieren. Da Kappen selbst weitere Mitteilungen über diese Reaktion in Aussicht gestellt hat, haben wir uns darauf beschränkt, nur wenige Versuche auszuführen, einmal, um einen Vergleich dieses Verfahrens mit den andern zur Dicyandiamidgewinnung dienenden Prozessen anstellen zu können, und zweitens, um der Frage näherzutreten, ob vielleicht bei diesem Prozeß der Mechanismus der Dicyandiamidbildung prinzipiell verschieden sei von dem Reaktionsverlauf im homogenen Medium.

Als Ausgangslösung diente in allen Fällen neutrale 2-n. Cyanamidlösung, der in Form einer wasserhaltigen Paste bestimmte Mengen Cyanamidzink zugesetzt waren. Die Versuche wurden bei 60° ausgeführt, während der Versuche wurde die Lösung mittels eines Glasrührers gleichmäßig so stark durchgerührt, daß der Cyanamidzinkniederschlag in der gesamten Flüssigkeit herumwirbelte. Die zu den Versuchen benutzte Cyanamidzinkpaste wurde in der Weise hergestellt, daß zu 1 Liter des wässrigen Kalkstickstoffauszuges, der 1 Gramm. saures Calciumcyanamid enthielt, so viel konz. Zinksulfatlösung hinzugefügt wurde, als $\frac{1}{2}$ Gramm. ZnSO_4 entsprach. Der auf diese Weise erhaltene weiße Niederschlag, der neben Cyanamidzink auch Gips enthielt, wurde abgesaugt und, ohne ausgewaschen zu werden, für die Versuche benutzt. Um die Zusammensetzung des Produktes zu bestimmen, wurde ein kleiner Teil desselben mit Wasser ausgewaschen und darin Zink und Cyanamid bestimmt. Es wurden gefunden 6,95% Cyanamid und 10,29% Zink. Es berechnen sich für 6,95% Cyanamid bei Annahme der Formel $\text{CNNH} > \text{Zn}$ 10,79% Zink und bei Annahme der Formel $\text{CNNH} > \text{Zn}$ 5,39% Zink. Es bestand also die erhaltene Zinkcyanamidverbindung überwiegend aus dem neutralen Salz CNNZn .

Die den nachfolgenden Versuchen zugrunde liegenden theoretischen Gesichtspunkte waren nun folgende: Durch einige orientierende Versuche war der Nachweis erbracht, daß in einer neutralen Cyanamidlösung die Bildung des Dicyandiamids außerordentlich gesteigert wird, wenn gleichzeitig Cyanamidzink als Bodenkörper zugegen ist, und daß während der Reaktion, im Rahmen der analytischen Fehler, das Cyanamidzink seine Zusammensetzung nicht ändert. Es liegt hier also ein Fall vor, den man den heterogenen Katalysen zuzählen kann. Bei den bis jetzt vor allem von Bredig und seinen Schülern untersuchten heterogenen Katalysen kann man zwei verschiedene Gruppen unterscheiden. Zu der ersten Gruppe gehören diejenigen Vorgänge, bei denen die Reaktion an der Katalysatoroberfläche praktisch momentan verläuft. Ist dieses der Fall, so muß, wie Noyes und Whitney¹⁶⁾ für die Auflösung fester Stoffe in flüssigen Lösungsmitteln und Nernst und Brunner¹⁷⁾ allgemein für heterogene Reaktionen gezeigt haben, die Reaktionsgeschwindigkeit allein durch die Diffusionsgeschwindigkeiten der Stoffe in der flüssigen und festen Phase bestimmt werden. Die Änderung der Versuchsbedingungen in diesem Falle kann dann nur so weit die Reaktionsgeschwindigkeit des katalytisch beeinflussten Vorganges ändern, als sie eine Wirkung auf die Diffusionsgeschwindigkeit besitzt. Es wird also, wie von Bredig und seinen Schülern bei der mikro- und makroheterogenen Katalyse des Wasserstoffsperoxydes gezeigt wurde, die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Rührgeschwindigkeit sehr stark beeinflusst, indem die Geschwindigkeitskonstante der $\frac{2}{3}$ -Potenz der Rührgeschwindigkeit proportional ist. Es muß ferner der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich kleiner sein als für einen rein chemischen Vorgang, und die Reaktion muß dem Zeitgesetz erster Ordnung folgen.

Wesentlich andere Verhältnisse sind zu erwarten, wenn die Reaktion an der Katalysatoroberfläche nicht momentan verläuft, sondern sich als langsam verlaufender chemischer Vorgang abspielt. Ein Beispiel dieser zweiten Gruppe von heterogenen Katalysen wurde jüngst von Bredig und Blackadder¹⁸⁾ in der katalytischen Zersetzung der Ameisensäure durch Rhodium gefunden. Dieser Vorgang ergab bei der kinetischen Verfolgung keine übereinstimmenden Konstanten erster Ordnung, dieselben nahmen vielmehr mit steigender Verdünnung der Ameisensäurelösung zu; auch der Einfluß des Rührens auf die gemessene Geschwindigkeit war sehr klein, so daß man annehmen muß, daß bei dieser Katalyse chemische Umsetzungen die totale Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen.

Um nun zu entscheiden, ob die katalytische Dicyandiamidbildung in cyanamidzinkhaltigen neutralen Cyanamidlösungen der ersten oder der zweiten Gruppe heterogener Katalysen angehört, sollte festgestellt werden, ob die Reaktion dem Zeitgesetz erster Ordnung folgte, und ob die Rührgeschwindigkeit von Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit war. Zu diesem Zwecke wurden zu je 480 ccm 2-n. Cyanamidlösung 30 g Cyanamidzinkpaste gesetzt und die Reaktion einmal bei einer Rührgeschwindigkeit von 300 Umdrehungen des Rührers pro Minute und zweitens bei einer solchen von 900 Umdrehungen pro Minute bei 60° kinetisch verfolgt. Die Versuchsergebnisse finden sich in Tabelle 9 (Versuch 14 und 15). Das Gesamtvolumen der Ausgangslösungen betrug je 500 ccm.

Aus den Versuchen 14 und 15 ergibt sich einmal, daß die Geschwindigkeit der Dicyandiamidbildung keineswegs dem Zeitgesetz erster Ordnung folgt, es nehmen vielmehr die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung im Verlaufe des Versuches ab; auch die mit der Annahme, daß 2 Cyanamidmolekeln in Reaktion treten, berechneten Konstanten der zweiten Ordnung, geben keine genügend übereinstimmenden Werte. Der Umstand, daß die Dicyandiamidbildung nicht dem Zeitgesetz erster Ordnung gehorcht, deutet schon darauf hin, daß es sich hier wahrscheinlich nicht um eine momentan verlaufende heterogene

¹⁶⁾ Z. physikal. Chem. **23**, 689 (1897).

¹⁷⁾ Z. physikal. Chem. **47**, 52 und 56 (1904).

¹⁸⁾ Z. physikal. Chem. **81**, 385 (1913).

¹⁵⁾ Jenaer Habilitationsschrift 1913. Die Katalyse des Cyanamids, S. 24.

Reaktion handeln kann. Dieses geht auch weiterhin daraus hervor, daß, wie aus der Tabelle ersichtlich, der Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf die Reaktionsgeschwindigkeit ganz außerordentlich gering ist. Gerade dieser letztere Befund spricht besonders dafür, daß hier nicht allein die Diffusionsgeschwindigkeit die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, sondern daß vielmehr offenbar eine langsam verlaufende chemische Reaktion bei der Katalyse eine Rolle spielt.

Tabelle 9.

Ausgangslösungen: 500 ccm 2-n.Cyanamidlösung mit 30 g Zinkcyanamidpaste.

Versuch 14. Temp. 60° C. Rührgeschwindigkeit 300				Versuch 15. Temp. 60° C. Rührgeschwindigkeit 900			
Zeit Min.	n.CNNH ₂	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$	Zeit Min.	n.CNNH ₂	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$\frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$
0	2,000			0	2,000		
13	1,885			14	1,841		
42	1,647	0,00202	0,00264	44	1,577	0,00224	0,00303
87	1,409	151	228	74	1,439	132	202
132	1,250	116	205	104	1,290	158	268
177	1,091	132	259	134	1,171	140	263
222	0,942	142	322	164	1,081	117	237
267	0,833	119	309	194	1,022	080	178

Daß übrigens die Zusammensetzung des Katalysators vor und nach der Reaktion praktisch unverändert blieb, wurde häufig analytisch festgestellt. So ergab z. B. nach Versuch 15 die Analyse des abfiltrierten und mit Wasser ausgewaschenen Bodenkörpers 11,08% Zink und 7,61% CNNH₂, das sind 0,94 Atome Zink auf 1 Mol. Cyanamid, während der ausgewaschene Katalysator vor der Reaktion enthielt 6,95% CNNH₂ und 10,29% Zn, das sind 0,95 Atome Zink auf 1 Mol. Cyanamid, die Differenz von 0,01 Atom Zink pro Molekül Cyanamid liegt innerhalb der Versuchsfehler.

Es interessierte uns nun weiterhin die Frage, wie sich bei konstantem Flüssigkeitsvolumen die Reaktionsgeschwindigkeit der Dicyandiamidbildung mit der Menge des Katalysators ändert. Zu diesem Zwecke wurden unter sonst gleichen Bedingungen wie bei Versuch 15, zwei Versuche mit 60 und 90 g Katalysator ausgeführt (Versuch 16 und 17).

Tabelle 10.

Rührgeschwindigkeit 900. Temperatur 60°

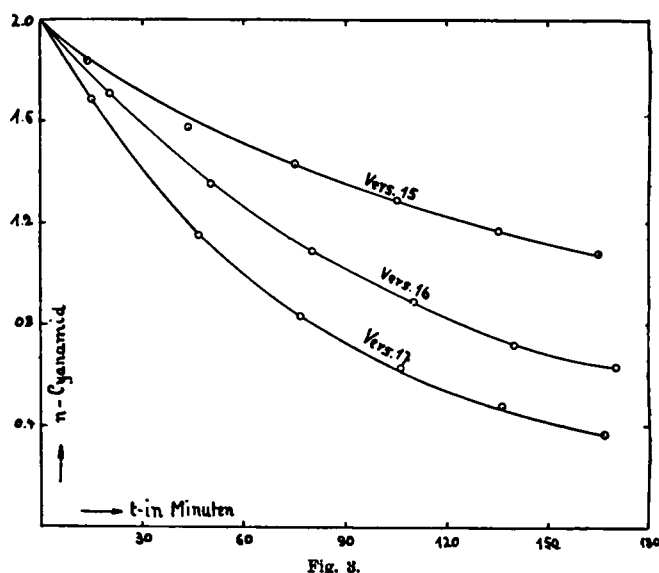
Versuch 16. Gesamt volumen: 500 ccm. 60 g Zinkcyanamid.			Versuch 17. Gesamt volumen: 500 ccm. 90 g Zinkcyanamid.		
Zeit Min.	n.CNNH ₂	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	Zeit Min.	n.CNNH ₂	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0	2,000		0	2,000	
20	1,708		15	1,687	
50	1,357	0,00333	47	1,151	0,00519
80	1,095	311	77	0,829	476
110	0,893	295	107	0,635	385
140	0,714	325	137	0,480	406
170	0,635	169	167	0,377	349
200	0,510	300			

Auch bei den Versuchen 16 und 17 nehmen mit abnehmender Cyanamidkonzentration der Lösung im allgemeinen die Konstanten erster Ordnung ab, wenigstens bei Versuch 16 in dem Zeitintervall 20—140 Minuten annähernde Übereinstimmung der Konstanten zu beobachten ist. Versucht man nun, einen Vergleich zu ziehen zwischen den bei etwa gleichen Cyanamidkonzentrationen in den Versuchen 15—17 beobachteten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und den angewandten Katalysatormengen, so ergibt sich folgendes. Es betrug der Mittelwert der Konstanten erster Ordnung:

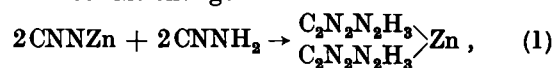
bei Versuch Nr.	in dem Konzentrations- intervall, n.CNNH ₂	in dem Zeitinter- vall Minuten	mittlerer Wert der Konstanten
15	1,577—1,171	44—134	0,00143
16	1,708—1,095	20—80	0,00322
17	1,887—1,151	15—47	0,00519

Während sich die Katalysatormengen verhalten wie 1 : 2 : 3, verhalten sich die mittleren Konstanten 0,00143 : 0,00322 : 0,00519 = 1 : 2,25 : 3,63, es nimmt also bei den Versuchen 15—17 die Reaktionsgeschwindigkeit schneller zu als die Menge des Katalysators. Dieses scheint jedoch nur zuzutreffen, solange die Cyanamidlösungen noch ziemlich konzentriert sind, für die niederen Konzentrationen reicht jedoch das Versuchsmaterial nicht aus, um weitergehende Schlüsse zu ziehen. Auch bei der Katalyse des Wasserstoffsuperoxydes durch kolloides Platin fand Bredig¹⁹⁾, daß die Reaktionsgeschwindigkeit schneller anstieg, als die Katalysatorkonzentration, wohingegen Teleto w²⁰⁾ bei der Katalyse des Wasserstoffsuperoxydes durch platinisierte Platinbleche und auch Kappen²¹⁾ bei der katalytischen Umwandlung des Cyanamids in Harnstoff durch Mangansuperoxyd direkte Proportionalität zwischen Katalysatorkonzentration und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante feststellte.

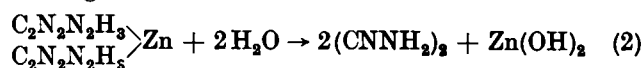
Es nimmt also mit wachsender Katalysatormenge die Polymerisationsgeschwindigkeit des Cyanamids schnell zu. Dies ist gut in Fig. 3 ersichtlich, wo die Resultate der Versuche 15—17 graphisch dargestellt sind.



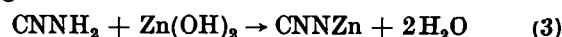
Es wäre nun noch kurz die Frage zu diskutieren: Wie hat man sich denn den Mechanismus der hier vorliegenden, zur Dicyandiamidbildung führenden heterogenen katalytischen Reaktion zu denken? Man wird annehmen dürfen, da der katalysierende Bodenkörper gerade ein Cyanamid-salz sein muß, daß die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Zwischenreaktion verursacht wird, an welcher der Katalysator teilnimmt. Es ist leicht, sich eine solche zu denken, wenn man annimmt, daß in der Grenzfläche Fest-Flüssig je 2 Mol. festes Cyanamidzink mit 2 Mol. gelöstem Cyanamid zusammentreten zu Dicyandiamidzink im Sinne der Gleichung:



welches größtenteils zerfällt nach:



Das dabei auftretende Zinkhydroxyd wird sofort wieder Cyanamid aus der Lösung niederschlagen und nach der Gleichung:



den Katalysator zurückbilden.

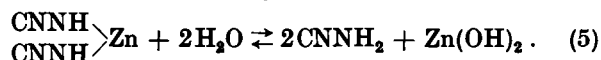
Der chemische Vorgang, welcher Zeit gebraucht, wäre also in diesem Falle die durch die Gleichung (1) dargestellte Polymerisation. Man wird sich jedoch vorstellen müssen,

¹⁹⁾ Z. physikal. Chem. **31**, 258 (1899).

²⁰⁾ Z. f. Elektrochem. **12**, 581 (1906).

²¹⁾ l. c.

daß dieser Vorgang nicht in einer direkten Vereinigung von festem Cyanamidzink mit gelöstem Cyanamid besteht, sondern daß vielmehr, im Sinne der Nernst-Brunnerschen Theorie heterogener Reaktionen, das feste Cyanamidzink sich mit seiner gesättigten Lösung umgibt, und zwar wird, da das Cyanamid eine sehr schwache Säure ist, der Zustand der unmittelbar an den Bodenkörper angrenzenden Lösung bestimmt sein durch die beiden hydrolytischen Gleichgewichte:



Gleichgewicht (4) wird vollkommen auf der rechten Seite liegen, Gleichgewicht (5) dagegen vorwiegend auf der linken Seite, wenngleich die hydrolytische Spaltung nach Gleichgewicht (5) doch wesentlich stärker ist als z. B. in einer Calciumcyanamidlösung, da das Zinkhydroxyd eine schwächere Base ist als das Calciumhydroxyd. Da man also annehmen darf, daß an der Grenzfläche Fest-Flüssig eine Lösung von saurem Cyanamidzink gebildet wird, so ist auch die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß, da das Cyanamidzink elektrolytisch dissoziiert ist nach:



auch hier wiederum die Dicyandiamidbildung in der Grenzfläche gemäß der Gleichung:



zustande kommt, indem das für den Vorgang erforderliche freie Cyanamid zum Teil durch hydrolytische Dissoziation nach Vorgang (5), zum Teil durch Diffusion aus der flüssigen Phase geliefert wird. Es erscheint dann auch plausibel, daß für die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges eine nicht momentan verlaufende chemische Reaktion maßgebend ist, da aus den früheren Versuchen zur Genüge bekannt ist, daß die Reaktion zwischen freiem Cyanamid und CNNH' -Ion ein Vorgang ist, der Zeit gebraucht. Daß jedoch die Polymerisationsreaktion, wenn sie wirklich, wie hier geschildert, verläuft, nur in unmittelbarer Nähe der Oberfläche des Bodenkörpers stattfinden kann, geht daraus hervor, daß sich während der Reaktion Zink in der flüssigen Phase immer nur in Spuren oder überhaupt nicht nachweisen ließ. Es werden sich also auch in der flüssigen Phase außerhalb der Diffusionsschicht an der Grenzfläche Fest-Flüssig, keine nach Gleichung (6) gebildete CNNH' -Ionen mehr befinden, dieselben werden vielmehr zum Teil durch den an der Grenzfläche stattfindenden Polymerisationsvorgang verschwinden, zum Teil durch das im Bodenkörper befindliche Zinkhydroxyd wieder als Zinkcyanamid ausgefällt werden.

7. Kritik der verschiedenen Verfahren auf Grund der kinetischen Versuche.

Betrachten wir nun nochmals zusammenfassend auf Grund der mitgeteilten kinetischen Versuche die verschiedenen technischen Verfahren zur Gewinnung von Dicyandiamid aus Kalkstickstofflösungen, so gelangen wir zu folgenden Ergebnissen: Alle drei hier untersuchten Verfahren liefern bei geeigneter Temperatur mit technisch brauchbarer Geschwindigkeit Dicyandiamidlösungen; ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit bei den verschiedenen Verfahren wird durch Fig. 4 ermöglicht.

In Fig. 4 sind die Reaktionsgeschwindigkeitskurven der besten nach den verschiedenen Verfahren ausgeführten Versuche zusammengestellt. Die Geschwindigkeit ist, wie man sieht, bei Anwendung von Zinkcyanamid und Ammoniak etwa gleich, bei Anwendung von Kalk in optimaler Konzentration etwas größer. Doch dürfte diese kleine Geschwindigkeitssteigerung allein für das Verfahren der optimalen Kalkkonzentration gegenüber den anderen Methoden keinen wesentlichen technischen Vorteil bedeuten. Dieser liegt vielmehr auf anderem Gebiete. Bei den bisher bekannten Methoden war für die Durchführung des Polymerisationsvorganges das Hinzubringen einer fremden Base,

Ammoniak oder Zinkhydroxyd, erforderlich, zudem mußte, wie es ja im D. R. P. 252 273 ausdrücklich bemerkt wird, vor der Reaktion der Kalk des Kalkstickstoffauszuges ausgefällt werden. Will man nach der Reaktion bei diesen Verfahren das Dicyandiamid aus der Lösung gewinnen, so hat man vorher dafür zu sorgen, daß die betreffende Basis ohne Verluste zurückgewonnen wird. Bei Anwendung von Ammoniak ist hierzu eine Destillationsanlage erforderlich, beim Zinkcyanamidverfahren eine Filtration. Es sind also bei dem älteren Verfahren zwei Prozesse auszuführen, erstens die Neutralisation des Kalkes und der Zusatz der reaktionsbeschleunigenden Base und zweitens die Wiedergewinnung dieser Base.

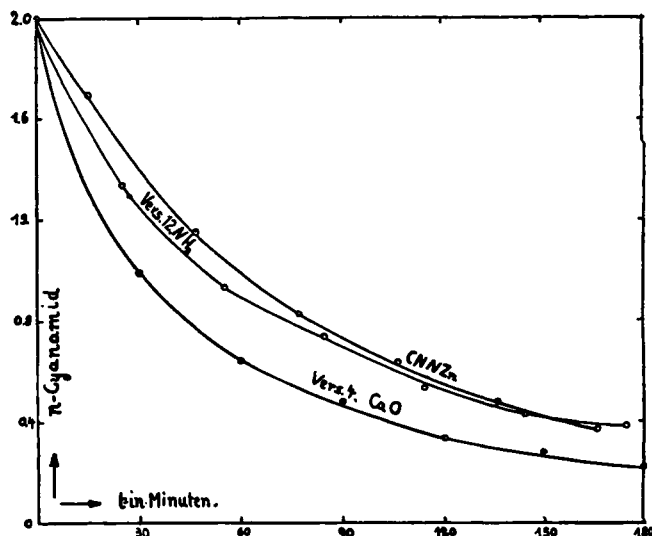


Fig. 4.

Bei dem Verfahren der optimalen Kalkkonzentration sind beide Prozesse zu einem einzigen vereinigt, die reaktionsbeschleunigende Basis ist der Kalk der Kalkstickstofflösung selbst, und nur dadurch, daß man den Kalk nicht auf einmal, sondern nach und nach neutralisiert bzw. ausfällt, wird eine maximale Geschwindigkeit der Dicyandiamidbildung gewährleistet. Dabei ist, wenn die Polymerisation vollzogen ist, auch der gesamte Kalk neutralisiert bzw. ausgefällt. Selbstverständlich ist der hier mitgeteilte Versuch 4 nur ein sehr unvollkommenes Beispiel der Durchführung des Verfahrens der optimalen Kalkkonzentration. Es dürfte im technischen Großbetriebe keine wesentlichen Schwierigkeiten machen, die in Versuch 4 angewandte intermittierende Neutralisation des Kalkes zu einer kontinuierlichen auszugestalten, sei es, indem man die für die Neutralisation bzw. Ausfällung des Kalkes verwandte Säurelösung in kontinuierlichem Strahle in einer der Polymerisationsgeschwindigkeit angepaßten Menge der gut gerührten Kalkstickstofflösung zuführt, sei es, indem man bei Anwendung gasförmiger Kohlensäure (Feuerungsgase) die Geschwindigkeit der Gaszufuhr dem Fortgange des Prozesses entsprechend regelt. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die Anwendung gasförmiger Fällungsmittel vielleicht — diesbezügliche Versuche haben wir nicht gemacht — zu Stickstoffverlusten Veranlassung gibt, bei höherer Temperatur deswegen, weil das Cyanamid ziemlich flüchtig ist, und bei niedriger Temperatur, weil der Kalkniederschlag unter Umständen etwas Cyanamid in Form des cyanamidokohlensauren Kalkes enthält.

8. Ausbeutebestimmungen.

Es erübrigt nun noch, einige Versuche mitzuteilen, welche angestellt wurden, um die bei den verschiedenen Verfahren zu erzielenden Dicyandiamidausbeuten miteinander zu vergleichen. Bei den kinetischen Versuchen war ja so verfahren, daß lediglich die Abnahme des Cyanamidgehaltes der Lösungen bestimmt wurde, in der stillschweigenden Annahme, daß das aus der Lösung verschwundene Cyanamid quantitativ in Dicyandiamid übergegangen sei. Die Ausbeuteversuche wurden nun in der Weise ausgeführt, daß eine nach den verschiedenen Verfahren hergestellte Ausgangs-

lösung, nachdem ihr Gehalt an Cyanamid und Dicyandiamid bestimmt war, 4 Stunden im Thermostaten auf 60° erwärmt wurde, und, nachdem der Gehalt der Lösung an Cyanamid und Dicyandiamid wiederum analytisch festgestellt war, bis zur beginnenden Krystallausscheidung auf dem Wasserbade eingedampft wurde.

a) Ammoniak als Reaktionsbeschleuniger.

Versuch 18: Angewandt 646 ccm Ausgangslösung.

Analyse: Cyanamid 1,900-n. } entsprechend 26,33 g
Dicyandiamid 0,036-n. } Dicyandiamid
Ammoniak 0,990-n.
erhalten 646 ccm Endlösung.

Analyse: Cyanamid 0,257-n. } entsprechend 25,72 g
Dicyandiamid 1,635-n. } Dicyandiamid
Ammoniak 0,985-n.

Es wurden gewonnen beim Eindampfen der Reaktionslösung 15,8 g Dicyandiamid mit 66,60% Stickstoff (Theorie: 66,67%). Die zurückbleibende Mutterlauge wurde nicht analysiert. Durch einmaliges Eindampfen waren somit 80,52% des in der Ausgangslösung in Form von Cyanamid und Dicyandiamid vorhandenen Stickstoffes als Dicyandiamid gewonnen, 0,61 g = 2,31% des in der Ausgangslösung als Cyanamid und Dicyandiamid vorhandenen Stickstoffes wurden bei der Analyse der Endlösung nicht als Cyanamid bzw. Dicyandiamid wiedergefunden.

b) Verfahren der optimalen Kalkkonzentration:

Versuch 19: Angewandt 900 ccm Ausgangslösung.

Analyse: Cyanamid 1,950-n. } entsprechend 37,68 g
Dicyandiamid 0,049-n. } Dicyandiamid
erhalten 900 ccm Endlösung.

Analyse: Cyanamid 0,186-n. } entsprechend 37,45 g
Dicyandiamid 1,791-n. } Dicyandiamid

Bei einer einmaligen Eindampfung wurden gewonnen 30,10 g Dicyandiamid mit 66,57% Stickstoff (Theorie: 66,67%) entsprechend 80,1% des in der Ausgangslösung vorhandenen Cyanamids und Dicyandiamids, die restierende Mutterlauge wurde nicht analysiert. 0,23 g = 0,61% des in der Ausgangslösung als Cyanamid und Dicyandiamid vorhandenen Stickstoffes wurden in der Endlösung in dieser Form nicht mehr nachgewiesen.

c) Zinkcyanamid als Reaktionsbeschleuniger in neutraler Lösung:

Versuch 20: Angewandt 700 ccm Cyanamidlösung und 100 g Zinkcyanamid.

Analyse der filtrierten Ausgangslösung:
Gesamtstickstoff 2,111-n.

Cyanamid 2,049-n. } entsprechend 30,83 g
Dicyandiamid 0,044-n. } Dicyandiamid
erhalten 700 ccm Endlösung + 100 g Zinkcyanamid.

Analyse der filtrierten Endlösung:
Gesamtstickstoff 2,168-n.

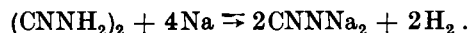
Cyanamid 0,487-n. } entsprechend 25,55 g
Dicyandiamid 1,248-n. } Dicyandiamid.

Die erhaltene Reaktionslösung wurde nicht weiter verarbeitet. In der Endlösung waren 17,1% des in der Ausgangslösung nachgewiesenen Cyanamid + Dicyandiamid nicht mehr vorhanden, also vermutlich während der Reaktion in Harnstoff übergegangen. Man erhält, wie man sieht, beim Erwärmen neutraler Cyanamidlösungen mit Zinkcyanamid als Katalysator keine quantitative Umwandlung des Cyanamids in Dicyandiamid, sondern es finden noch Nebenreaktionen statt. Es ist jedoch zu erwarten, daß bei Anwendung schwach alkalischer Cyanamidlösungen bei Gegenwart von Zinkcyanamid wesentlich bessere Dicyandiamidausbeuten erhalten werden. Versuche in dieser Richtung haben wir aus früher erwähnten Gründen nicht angestellt. Es ist ferner bemerkenswert, daß der Gesamtstick-

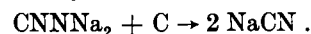
stoffgehalt der Lösung während der Reaktion etwas zugenommen hat, so daß offenbar hier der Katalysator nicht ganz unverändert geblieben war, sondern etwas Cyanamid an die Lösung abgegeben hatte.

Bei Anwendung von Ammoniak als Reaktionsbeschleuniger, sowie nach dem Verfahren der optimalen Kalkkonzentration erhält man dagegen, wie sich aus Versuch 18 und 19 ergibt, bei den angewandten Versuchsbedingungen das Dicyandiamid als einziges Produkt der Reaktion. Die geringen analytisch gefundenen Verluste, 2,31% in Versuch 18 und 0,61% in Versuch 19, liegen wohl im Rahmen der Versuchsfehler. Die Gewinnung des reinen krystallisierten Dicyandiamids aus den Lösungen bietet gar keine Schwierigkeiten, ca. 80% des insgesamt in der Lösung vorhandenen Cyanamids und Dicyandiamids ließen sich nach einmaligem Eindampfen als Dicyandiamid gewinnen. Die zurückbleibende Mutterlauge wird man zweckmäßig frischen Laugen vor dem Eindampfen hinzufügen. Es ist ziemlich einfach, das Dicyandiamid aus den Lösungen krystallisiert zu erhalten, einmal, weil, wenn man den Kalk ausgefällt hat, eine von sonstigen Verunreinigungen fast reine Dicyandiamidlösung vorliegt, und zweitens, weil das Dicyandiamid ziemlich schwer löslich ist. 100 Teile Wasser von 13° lösen nach P o h l²²⁾ nur 2,26 g Dicyandiamid.

Aus den hier mitgeteilten Versuchen geht ohne Zweifel hervor, daß die Gewinnung von Dicyandiamid aus Kalkstickstoff ein ohne Schwierigkeit und mit guter Ausbeute durchführbarer Prozeß ist. Es soll nun noch ganz kurz die Frage der technischen Verwertbarkeit des so in großen Mengen erhältlichen Dicyandiamids gestreift werden. Über die Verwendung des Dicyandiamids als Düngemittel ist eine Reihe von Untersuchungen veröffentlicht, doch scheint die Frage, ob das Dicyandiamid zur Ernährung der Pflanzen geeignet ist, immer noch nicht geklärt zu sein²³⁾. Wegen seines hohen Stickstoffgehaltes ist es von Caro als Abkühlungsmittel für Sprengstoffe vorgeschlagen, doch ist nicht bekannt geworden, inwieweit es zu diesem Zwecke Verwendung findet. Auch in der organischen Industrie ist, wie es scheint, das Dicyandiamid bis jetzt nur in beschränktem Maße angewendet worden. Ganz neuen Datums sind die Bestrebungen, das Dicyandiamid als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der Cyanide zu benutzen. Es hat ja an Versuchen nicht gefehlt, aus dem Kalkstickstoff direkt Cyanide durch Verschmelzen mit Alkalialzen herzustellen, doch ist dies anscheinend nur mit wenig günstigen Ausbeuten möglich²⁴⁾. Es hat sich nun neuerdings herausgestellt, daß die Salze des Dicyandiamids unter geeigneten Versuchsbedingungen wieder in Cyanamidsalze übergehen, wenn sie sich nicht in Lösung, sondern in festem bzw. geschmolzenem Zustande befinden. N. Caro hat diese Beobachtung beim Silbersalz des Dicyandiamids gemacht²⁵⁾, und die Chemische Fabrik v. Heyden hat festgestellt²⁶⁾, daß aus geschmolzenem Natrium oder Bleinatrium und Dicyandiamid in glatter Reaktion das Dinatriumcyanamid gebildet wird gemäß der Gleichung:



Aus dem Dinatriumcyanamid entsteht nun, wie schon Drechsel gezeigt hat²⁷⁾, beim Schmelzen mit Kohlenstoff leicht Natriumcyanid nach der Gleichung:



Die durch die letzte Gleichung dargestellte Reaktion ist es ja, mit Hilfe deren man auch nach dem Verfahren der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt am Main²⁸⁾ Natriumcyanid gewinnt, bei letzterem wird jedoch das Dinatriumcyanamid aus den aus Ammoniak und Natrium gewonnenen Natriumamid durch Behandeln mit Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltigen Stoffen hergestellt.

Es ist also in der Reaktion zwischen Dicyandiamid mit

²²⁾ Dissertation der Techn. Hochschule Dresden 1905.

²³⁾ Nach K a p p e n l. c.

²⁴⁾ Vgl. die Charlottenburger Dissertation von Sell 1910.

²⁵⁾ Angew. Chem. 23, 2405 (1910).

²⁶⁾ D. R. P. 265 892.

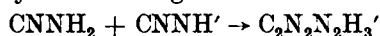
²⁷⁾ J. prakt. Chem. [2] 16, 203.

²⁸⁾ Vgl. D. R. P. 117 623, 124 977, und 126 241.

Natrium und Kohle ein neuer Weg zur Gewinnung von Cyannatrium aus Kalkstickstoff gegeben, der vielleicht eine rationelle Verarbeitung der Überproduktion an Kalkstickstoff ermöglicht. Mit dem Studium dieser interessanten Reaktionen des Dicyandiamids im Schmelzfluß sind wir jetzt beschäftigt, und wir hoffen, demnächst über diese Versuche berichten zu können.

Resultate der Arbeit.

1. Ausgehend von der früher gewonnenen theoretischen Erkenntnis, daß die Dicyandiamidbildung in wässrigen alkalischen Cyanamidlösungen durch die Gleichung



dargestellt wird, wird ein neues Verfahren zur Gewinnung von Dicyandiamid aus Kalkstickstofflösungen beschrieben, bei dem allein durch fraktionierte Neutralisation bzw. Ausfällung des in den Lösungen vorhandenen Kalkes dafür gesorgt wird, daß in der Lösung die Konzentration der CNNH-Ionen und die des freien Cyanamids immer einander gleichbleiben, und so die Dicyandiamidbildung mit maximaler Reaktionsgeschwindigkeit durchgeführt wird.

2. Es wird dieses Verfahren durch kinetische Versuche experimentell geprüft und mit den bisher bekannten technischen Verfahren der Dicyandiamidgewinnung aus Kalkstickstoff, die mit Ammoniak bzw. Zinkcyanamid als Reaktionsbeschleunigern arbeiten, verglichen.

3. Die Dicyandiamidbildung in neutralen Cyanamidlösungen bei Gegenwart des schwer löslichen Zinkcyanamids als Bodenkörper ist eine heterogene Katalyse, bei der das Zinkcyanamid als Katalysator dient.

4. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser heterogenen Katalyse ist von der Rührgeschwindigkeit praktisch unabhängig, es ist also nicht die Diffusionsgeschwindigkeit, sondern ein langsam verlaufender chemischer Vorgang für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmend. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß dieser langsam verlaufende Vorgang auch durch die Gleichung



dargestellt wird.

5. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Dicyandiamidbildung bei Gegenwart von Zinkcyanamid ist nicht der Katalysatormenge proportional, sondern sie steigt schneller an als diese.

6. In kalkhaltigen Cyanamidlösungen wird die Dicyandiamidbildung durch die Gegenwart von Chlorcalcium katalytisch beschleunigt.

7. Es werden Ausbeutebestimmungen nach den verschiedenen Verfahren ausgeführt und gezeigt, daß die Gewinnung von Dicyandiamid aus Kalkstickstofflösungen mit guter Ausbeute möglich ist.

Dresden, im April 1914.

[A. 71.]

Ein weiterer Beitrag zur Geschichte des direkten Ammoniakgewinnungsverfahrens.

Von D. BAGLEY, London.

(Eingeg. 19./3. 1914.)

Der Inhalt der unter dem vorgenannten Titel in Angew. Chem. 26, I, 593—596 (1913) erschienenen Abhandlung von Ohnesorge, die übereinstimmt mit einer gleichzeitig in der englischen Zeitschrift „The Iron and Coal Trades Review“ (Nr. 2380, S. 563f.) gebrachten Veröffentlichung, ist bereits in verschiedenen Zuschriften¹⁾ als von einem einseitigen Parteistandpunkte, nämlich zugunsten der Firma H. Koppers diktiert, gekennzeichnet worden. Diese Stellungnahme des Vf. erklärt sich allerdings, wie schon die erst genannte Zeitschrift in Nr. 102/3 Angew. Chem. vom 26./12. 1913 zum Ausdruck gebracht hat, in erster Linie aus seiner Tätigkeit als Patentanwalt der Firma H. Koppers.

¹⁾ Angew. Chem. 26, I, 816 (1913); The Iron and Coal Trades Review Nr. 2383 v. 31. Okt. 1913, S. 690, und Nr. 2386 v. 21. Nov. 1913, S. 810.

Indessen zeigt der Inhalt der Abhandlung von Ohnesorge, daß einen Anlaß zu dieser Veröffentlichung neben anderem eine von den Firmen Dr. Otto & Co. und Still kürzlich herausgebrachte Neuerung auf dem Gebiete der direkten Ammoniakgewinnung geboten hat, wegen der zurzeit vor dem Patentamt zwischen den genannten beiden Firmen einerseits und der Firma H. Koppers andererseits als gegnerischen Parteien ein bislang noch nicht abgeschlossenes Verfahren schwebt. Über den Gegenstand dieser Neuerung wie auch über zahlreiche sonstige Punkte ist von dem Vf. eine Reihe von Angaben gebracht worden, die der Berichtigung bedürfen. Dieser Richtigstellung sollen die nachfolgenden Ausführungen vornehmlich dienen.

Schon der Ausgangspunkt der Ohnesorgeschen Ausführungen, daß nämlich der Anfang der praktischen Entwicklung der direkten Ammoniakgewinnung am besten durch die Namen Brunck und Koppers gekennzeichnet werde, ist geschichtlich falsch:

Das direkte Ammoniakgewinnungsverfahren läßt sich in Wirklichkeit noch weit in das vergangene Jahrhundert zurückverfolgen. Sicher gilt dies jedenfalls von der Industrie der Kohlengasbereitung und Nebenproduktengewinnung in Großbritannien und besonders von der Hochofenindustrie Schottlands, wie dies beispielsweise die geschichtlichen Angaben in „Stahl und Eisen“ 1896, 381 ff. beweisen. In den Kreisen der älteren Gasfachleute Englands ist es allgemein bekannt, daß besonders in den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts zahlreiche praktische Versuche zur direkten Ammoniakgewinnung durchgeführt worden und manche Anlagen tatsächlich in Betrieb gewesen sind, die mit den heute gewohnten Ausführungen, also beispielsweise auch den von Koppers, die größte Ähnlichkeit hatten und insbesondere, was hier ausdrücklich bemerkt sei, zum Teil auch schon das Merkmal der direkten Herstellung festen, verkaufsfähigen Ammoniaksalzes aufwiesen. Im übrigen wird auch im letzten Teile der nachfolgenden Ausführungen noch näher darauf eingegangen werden, wie weit sogar die speziellen Merkmale des heutigen Verfahrens von Koppers durch die technische Literatur aus früherer Zeit als bekannt nachzuweisen sind.

Kann man so die Anfänge der Entwicklung dieser Technik noch weit vor Brunck und Koppers zurückverfolgen, so darf man andererseits auch bei der Betrachtung der neueren, seit dem Auftreten von Brunck und Koppers datierenden Entwicklung, auf die sich Ohnesorge im weiteren beschränkt, auf keinen Fall, wie es fast durch die ganzen Ausführungen des Vf. hindurch geschieht, Koppers als Hauptträger der technischen Entwicklung bezeichnen.

Vielmehr muß diese Stellung im wesentlichen der Firma Dr. Otto & Co. zuerkannt werden, die zuerst das Problem der vollständigen Teerscheidung, der einzigen Voraussetzung der direkten Ammoniakgewinnung, in eigenartiger Weise gelöst hat.

In dem neuesten Stadium der Entwicklung tritt dann Still neben Dr. Otto & Co. Schon die eingehende Art und Weise, in der sich Ohnesorge mit den Leistungen der Firmen Dr. Otto & Co. und Still beschäftigt, läßt zur Genüge erkennen, welche Bedeutung er ihnen selbst beimißt.

Die Angriffe von Ohnesorge gegen das neue Stillsche Verfahren zur direkten Ammoniakgewinnung und gegen die von Still in seinen Veröffentlichungen vertretenen Auffassungen über die physikalischen Vorgänge beim Sättigungsprozeß sind es, auf die im folgenden zunächst entgegen werden soll.

Bekanntlich sind beim direkten Ammoniakgewinnungsverfahren die Kernfragen, um die sich der Streit der Meinungen dreht, immer die beiden folgenden: „Heiße oder kalte Teerscheidung?“ und „Sättigerbetrieb mit oder ohne äußere Wärmezufuhr?“ Wenn auch vielfach der Standpunkt vertreten wird, daß die Antwort auf diese Fragen schließlich immer nur die Praxis selbst geben könne, so lassen sich doch unter Berücksichtigung der praktischen Erfahrungen bestimmte Grundsätze aufstellen, von denen aus man zu einer Entscheidung der gestellten Fragen gelangen kann.