

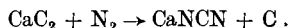
Über die bei der Reaktion zwischen Calciumcarbid u. Stickstoff entstehende Kohlenstoffart¹⁾.

Von A. REMÉLÉ und B. RASSOW.

(Mitteilung aus der technologischen Abteilung des Chemischen Universitäts-Laboratoriums zu Leipzig.)

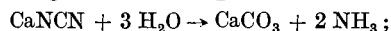
Eingeg. am 19./4. 1920.

Die Reaktion zwischen Calciumcarbid und Stickstoff von Atmosphärendruck verläuft zwischen 1100 und 1300° hauptsächlich in nachstehend gekennzeichnete Weise:



Das Gleichgewicht liegt bei Beginn der Reaktion stark auf der rechten Seite, es verschiebt sich mit steigender Temperatur nach links.

Bis zum Weltkrieg wurde das bei dieser Reaktion entstehende Calciumcyanamid fast ausschließlich als Düngemittel unter dem Namen Kalkstickstoff verwendet. Der durch den Krieg außerordentlich gesteigerte Ammoniakverbrauch gab Veranlassung, das Calciumcyanamid nach folgender Gleichung weiter umzusetzen:



eine Reaktion, die bei 160—180° glatt verläuft.

Das Abfallprodukt bei dieser Ammoniakdarstellung besteht also neben den aus dem Calciumcarbid herrührenden Verunreinigungen aus Calciumcarbonat, geringen Mengen unzersetztem Calciumcyanamid und Kohlenstoff.

Die Eigenschaften dieses Kohlenstoffs festzustellen, war der Zweck der Arbeit. Das Material dazu stellten uns die Bayrischen Stickstoffwerke in liebenswürdiger Weise zur Verfügung.

A. F r a n k²⁾ bezeichnet ihn rundweg als Graphit und begründet dies damit, daß man ihn vollständig zu Graphitoxyd oxydieren könne. Nun ist aber nach K o h l s c h ü t t e r³⁾ Graphit keine scharf definierte Substanz. Er ist vielmehr eine Erscheinungsform des neben dem Diamant als einzige allotrope Modifikation vorkommenden schwarzen Kohlenstoffs, in dem die typisch graphitischen Eigenschaften je nach den Entstehungsbedingungen mehr oder weniger scharf hervortreten. Somit entstand die Frage, ob bei der Azotierung des Calciumcarbids abgespaltene Kohlenstoff mehr nach der graphitischen oder nach der amorphen Seite hinneige. Gleichzeitig sollte er auf seine technische Verwendbarkeit hin untersucht werden.

Zur Untersuchung lag das Abfallsprodukt der Piesteritzer Kalkstickstoffwerke vor. Es enthielt die durch die Fabrikation verursachten Beimengungen; Calciumcarbonat machte etwa 90% der Gesamtmasse aus. Herrn Prof. Dr. Caro danken wir auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung des Materials.

Zunächst wurde die Hauptmenge des Calciumcarbonats durch Salzsäure entfernt. Dann wurden, da anzunehmen war, daß die Eigenschaften des Kohlenstoffs mehr graphitische als amorphe sein würden, die für Graphit gebräuchlichsten Reinigungsmethoden⁴⁾ in Anwendung gebracht und zwar:

1. Behandeln mit geschmolzenem Kali.

2. Abrauchen mit Flußsäure mit und ohne nachfolgende Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure.

Bei beiden Methoden (geschmolzenes Kali und Flußsäure) wurde der Einfluß der angewandten Reinigungsmittel auf den Kohlenstoff selbst quantitativ festgestellt.

Durch Behandlung mit geschmolzenem Kali konnte ein Produkt mit einem Gehalt von 99,4% Kohlenstoff 0,13% Wasserstoff, 0,43% Rückstand erzielt werden, wobei 10% des Kohlenstoffs durch chemischen Einfluß der Schmelze verloren gingen.

* Durch die Behandlung mit Flußsäure konnte ein Produkt mit 98,15% Kohlenstoff, 1,64% Wasserstoff und 1,48% Rückstand dargestellt werden. Chemisch blieb der Kohlenstoff hierbei vollständig unangegriffen.

✱ Zur Charakterisierung des so isolierten Kohlenstoffs wurden seine wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften experimentell festgestellt und gleichzeitig mit denen von Ceylon- und Achesongraphit verglichen.

1. Spezifisches Gewicht: Das von Le Chatelier und W o l o g d i n e⁵⁾ empfohlene Verfahren, nämlich Pressen von Pillen mit hydraulischem Druck von mindestens 5000 Atmosphären und Bestimmen des spez. Gew. derselben mit Hilfe der Mohrschen Wage in einem Flüssigkeitsgemisch von Acetylentetrabromid und Äther konnte infolge der hochdispersen Form des Kalkstickstoffgraphits, die die Herstellung von haltbaren Pillen nicht zuließ, nicht ohne weiteres angewendet werden. Es ergab sich nämlich die

Schwierigkeit, daß die Pillen, die bereits beim Herausdrücken aus der Presse in größere und kleinere Stücke zerfielen, beim Einbringen in das Acetylentetrabromid sich wieder so fein verteilten, daß die gesamte Flüssigkeit dunkel gefärbt, und so ein Beobachten der Teilchen unmöglich wurde. Erst nach Konstruktion eines für diese Verhältnisse geeigneten Pyknometers gelang die Feststellung der Dichten. Das P y k n o m e t e r bestand aus einer einseitig geschlossenen, 16 cm langen Glasröhre von 0,6 cm innerem Durchmesser, deren offenes Ende mit einem eingeschliffenen Stopfen versehen war. Sie war bis 5 cm geeicht und zwar so, daß die $\frac{1}{20}$ cm noch durch Striche bezeichnet waren. Dann ließen sich die übrigen Hundertstel genau abschätzen. Für die Messung wurde das Pyknometer mit etwa 3,5 ccm reinem Acetylentetrabromid gefüllt, dann die Substanz (etwa 0,01 g der gepreßten Pille) zugegeben und nun tropfenweise Äther zugesetzt, umgeschüttelt und das Verhalten der Teilchen beobachtet. War durch zuviel Äther die Flüssigkeit zu leicht geworden, so mußte mit der Saugpumpe wieder etwas Äther entfernt werden. Wenn der Punkt des Schwebens erreicht war, was mehrere Stunden erforderte, wurde das Pyknometer gewogen, sein Eigengewicht und das der angewandten Substanz vom Gesamtgewicht abgezogen und die Differenz durch die abgelesenen Kubikzentimeter dividiert und somit das spezifische Gewicht festgestellt. Die Temperatur war während der Meßmengen zwischen 15 und 16°.

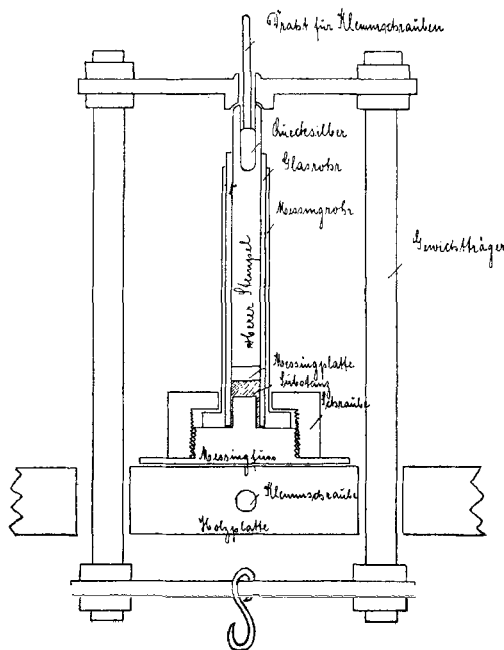
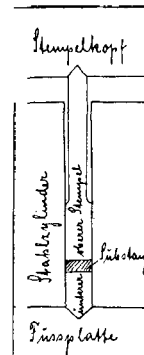
Das Pressen der Pillen geschah in einer besonders konstruierten, aus Werkzeugstahl gefertigten Presse, die in die hydraulische Presse eingesetzt wurde. Die Konstruktion geht aus der nebenstehenden Fig. 1 hervor. Es sei nur noch hinzugefügt, daß der untere und obere Stempel glas- hart gehärtet waren, und genau in die Bohrung des Zylinders paßten. Der obere Stempel war nicht mit seiner ganzen Länge genau in den Stahlzylinder passend gearbeitet, um dadurch die durch das Härten eingetretene leichte Krümmung unschädlich zu machen. Mit Hilfe dieser Presse konnte der Druck auf 8—9000 Atmosphären gesteigert werden. Das Pressen wurde, um auch die kleinsten Lufträume zu beseitigen, mit einer und derselben Masse 3 mal wiederholt, bevor die endgültige Pille zum Versuch verwendet wurde.

Es wurden auf diese Weise folgende Dichten festgestellt:

Kalkstickstoffgraphit	2,250
Ceylongraphit	2,255

Der zum Versuch verwendete Kalkstickstoffgraphit war nicht ganz so rein (99,28% C) wie der Ceylongraphit (99,74% C), worauf wohl die geringe Differenz der spez. Gew. zurückzuführen ist.

Dem spez. Gew. nach hat also die untersuchte Kohlenstoffart rein graphitische Form.



2. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. Die Messung geschah in ähnlicher Weise, wie sie während des Krieges im Versuchslaboratorium der „Tafern“ von Carl Drucker ausgearbeitet wurde. Die Vorrichtung (Fig. 2), mit der gearbeitet wurde, war folgende: In einer starkwandigen Glasröhre von 1 cm Durchmesser, die in einer Messingröhre eingekittet war, wurde die

¹⁾ Auszug aus der Inauguraldissertation von Adolf Remelé.

²⁾ Patentschrift 174 846 Kl. 12. Leipzig 1919.

³⁾ Z. anorg. Chem. **105**, 35 [1918].

⁴⁾ Vgl. Moissan, Ann. Chim. Phys. **8**, 289, 306; Luzi,

zu messende Substanz zwischen zwei vernickelten Messingelektroden zusammengepreßt. Das Pressen geschah durch einen auf den oberen Stempel aufgesetzten Bügel, an den die Gewichte angehängt wurden. Die beiden Messingelektroden waren mit einem Millivoltmeter von Siemens und Halske verbunden. Zur Messung wurde ein Strom von 6 Volt verwendet. Dieser ging von der Batterie durch einen Regulierwiderstand zum Milliampèremeter, dann durch einen Schalter zum Meßapparat, durch diesen hindurch und zur Batterie zurück. Begonnen wurde mit einer Belastung von 40 kg. Messungen bei niedrigerer Belastung gaben Resultate, die von denen bei höherer Belastung zu weit ablagen. Die Belastung wurde in Intervallen von 20 kg gesteigert, bis zu 100 kg. Wesentlich war, daß nach jedesmaliger Steigerung der Belastung das Nachrutschen der Teilchen in die neue Lage durch Klopfen auf den oberen Stempel befördert wurde. Die Berechnung erfolgte nach der Formel $r = \frac{e - e_1}{i}$, worin

e die Spannung im gefüllten Apparat, e_1 die im ungefüllten und i die Ampère bedeuten. Der so errechnete Widerstand r wurde durch die Höhe der Pulversäule dividiert und mit ihrem Querschnitt multipliziert und so in den spezifischen Widerstand umgerechnet. Der reziproke Wert hiervon ergab die spezifische Leitfähigkeit. Wurde die Leitfähigkeit von einer und derselben Substanz mehrmals hintereinander bestimmt, so verbesserte sie sich merklich (vgl. die Werte für Achesongraphit). Die gefundenen Werte für die spezifischen Leitfähigkeiten sind:

Belastung kg	Kalkstickstoff- graphit	Achesongraphit	Ceylongraphit
40	46,37	51,25	102,1
60	50,99	61,17	120,4
80	58,70	65,90	126,4
100	61,77	68,90	130,1
120		74,56	
140		77,29	
160		79,07	
		81,43	

Nach diesen Ergebnissen steht der Kalkstickstoffgraphit dem Achesongraphit (verwandt wurde die Sorte Pain-pigment) sehr nahe. Es sei noch hinzugefügt, daß amorphe Kohle ein 300 mal so kleines Leitvermögen wie Graphit hat⁶⁾.

3. Entflammungspunkt. Dieser wurde im Verbrennungsröhr in reinem feuchten Sauerstoffstrom mit Hilfe eines Thermoelements bestimmt und stimmte für Kalkstickstoff- und Achesongraphit ziemlich überein. Er lag bei den reinsten Produkten zwischen 600 und 640°, während man in der Literatur⁷⁾ 690° findet. Der tiefere Wert mag auf die besonders feine Verteilung beider Arten zurückzuführen sein. Bei Ceylongraphit lag er um etwa 100° höher.

4. Verhalten gegen Kaliumchlorat und konzentrierte Salpetersäure.

Die mit diesem Oxydationsmittel nach dem Verfahren von Brodie⁸⁾ und Luzi⁹⁾ aus Kalkstickstoffgraphit hergestellte Graphitsäure war durch ihren stark kolloidalen Charakter, der einen Beweis für die äußerst feine Verteilung des untersuchten Kohlenstoffs ist, gekennzeichnet. Im übrigen stimmte sie mit der aus Achesongraphit hergestellten überein. In sieben Operationen wurde bei beiden Graphitarten die höchste Oxydationsstufe erreicht. Die Farbe änderte sich vom Graphitglanz über Grün Schwarz, Grün gelb, Braungelb, Schwefelgelb zum Ockergelb. Beim Ceylongraphit traten die grünlichen Zwischentöne weniger hervor. Ferner zeigte die hieraus bereitete Graphitsäure nur ganz geringen kolloidalen Charakter.

Die Verbrennungsanalysen der Graphitsäuren ergaben:

Ceylongraphit	C = 55,25	H = 2,32	O = 42,43
Achesongraphit	C = 55,10	H = 2,58	O = 42,32
Kalkstickstoffgraphit . . .	C = 54,81	H = 1,79	O = 43,40

Bei allen drei Graphitsäuren konnte im konvergent polarisierten Lichte negative Doppelbrechung festgestellt werden.

5. Verhalten gegen geschmolzenes Kaliumhydroxyd.

Die Schmelze wurde im Silbertiegel im elektrischen Ofen ausgeführt. Bei 500° traten sowohl bei Kalkstickstoffgraphit wie bei Achesongraphit zwischen Kaliumhydroxyd und dem Kohlenstoff lebhaft chemische Reaktionen unter Gasentwicklung ein. Das Gas wurde aufgefangen und untersucht. Es war reiner Wasserstoff¹⁰⁾. Ceylongraphit bewirkte selbst bei 750° noch keine Gasentwicklung.

6. Verhalten gegen Salpetersäure.

Kalkstickstoffgraphit wurde wie Acheson- und Ceylongraphit im Gegensatz zu Kohlenstoffarten mit amorphem Charakter selbst von der konzentriertesten Säure nicht angegriffen.

Aus den ausgeführten Versuchen ergibt sich, daß der Kalkstickstoffgraphit ein hochdisperser Carbidkohlenstoff mit rein graphitischen Eigenschaften ist. [A. 56.]

⁶⁾ Streintz, Monatshefte für Chem. **21**, 461.

⁷⁾ A begg, Handbuch III, 2.

⁸⁾ Ann. d. Chim. **114**, 6.

⁹⁾ Ber. **26**, 690 [1893].

¹⁰⁾ Haber u. Bruner, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 637.

Über die Entschwefelung organischer Verbindungen mit Arsentrioxyd.

Von Dr. Ing. WALTHER HERZOG, Wien.

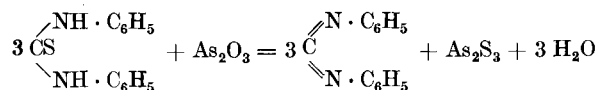
(Wissenschaftliches Laboratorium der Kunstharzfabrik Dr. F. Pollak, G. m. b. H.)

(Eingeg. 20./2. 1920.)

Die Entschwefelungsmittel organischer Verbindungen sind recht zahlreich. Die beliebtesten und gebräuchlichsten Agenzien solcher Art sind wohl die Oxyde oder Carbonate gewisser Schwermetalle (Hg, Pb), welche man auf die geschmolzenen oder gelösten schwefelhaltigen Verbindungen in der Wärme so lange einwirken läßt, bis eine filtrierte Probe auf weiteren Zusatz von Oxyd oder Carbonat keine Schwärzung infolge Bildung von Metallsulfid mehr gibt. Hierbei findet man nun keineswegs mit den stöchiometrischen Mengen des Entschwefelungsmittels das Auslaugen, sondern muß ganz erhebliche Überschüsse desselben (bis zu 100%) in Anwendung bringen, bis völlige Entschwefelung erzielt ist¹⁾. Es kommen darum, wegen des hohen Molekulargewichtes dieser Schwermetalloxyde oder Carbonate ziemlich bedeutende Gewichtsmengen des Entschwefelungsmittels in Betracht, da ja theoretisch 1 Mol. Metalloxyd oder Carbonat bloß 1 Atom Schwefel zu binden vermag.

Es schien daher von Interesse, nach brauchbaren, leicht zugänglichen Oxyden der Sesquiereihe von relativ niedrigem Molekulargewicht zu suchen, welche wohl definierte Trisulfide vom Typus Me_2S_3 zu bilden in der Lage sind²⁾. Die Vorteile der Verwendung solcher Sesquioxyside beruhen, selbst bei Anwendung auch hier nicht zu umgehender, größerer Überschüsse derselben, auf einer doppelten Ersparnis an Entschwefelungsmittel, einmal bedingt durch das niedrigere Molekulargewicht des betreffenden Oxydes, das andere mal durch Bindung von drei Atomen Schwefel durch je 1 Mol. des Sesquioxysides.

Als recht brauchbar hat sich nun nach meinen Untersuchungen das Arsentrioxyd erwiesen, das, soweit ich die diesbezügliche chemische Literatur überblicken kann, zur Entschwefelung organischer Verbindungen bisher nicht herangezogen worden ist. Weiter spricht für dessen Verwendung der Umstand, daß sich das technische Arsentrioxyd trotz der eben gekennzeichneten Vorzüge im Preise nicht höher stellt als PbO oder PbCO_3 . (Als Vergleichszahlen wurden die Marktpreise 1914 herangezogen.) Das Verfahren soll an der Hand der Darstellung des für den Sandmeyer'schen Indigoprozeß wichtigen Carbodiphenylimids aus symmetrischem Diphenylthioharnstoff (Sulfocarbanilid), gemäß der Gleichung:



beschrieben werden.

S-Diphenylsulfoharnstoff (3 Mol.) und As_2O_3 (2 Mol., 100% Überschuß) werden in ungefähr der doppelten Menge des ersteren an Xylol, Solventnaphtha oder irgend eines anderen, indifferenten, höher siedenden Lösungsmittels unter kräftigem Rühren in einem weithalsigen, mit Rückflußkühler versehenen und auf dem Sandbade bis zum Sieden des Lösungsmittels angeheizten Kolben, auf einander einwirken gelassen. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des orangefarbenen Arsentrisulfides, welche nach wenigen Stunden beendet ist. Nun wird heiß vom überschüssigen Arsenik und gebildeten Trisulfid, am besten gleich in ein entsprechendes Fraktionskölbchen, abgesaugt und der Filtrierstand zweimal mit geringen Mengen des kochenden Lösungsmittels nachgewaschen. Nach Abdestillieren des letzteren hinterbleibt im Kölbchen, das rohe, polymere (?) Carbodiphenylimid als braune, spröde Masse in einer Ausbeute von 85–90% der Theorie. Durch Rektifikation im Vakuum (etwa 218° bei 31 mm, oder 235–236° bei 65 mm) kann dasselbe in Form eines hellgelben, glasartig erstarrenden Destillates erhalten werden³⁾.

Aus dem Rückstand kann durch Behandlung mit Schwefelammon das As_2S_3 heraus gelöst und durch Ansäuern, mit Schwefel gemengt, gewonnen werden, während das zurückbleibende, durch geringgradige Verunreinigungen grau gefärbte, kaum veränderte, überschüssige Arsentrioxyd neuerdings in den Prozeß zurückgeführt werden kann.

In gleicher Weise lassen sich auch die homologen und analogen Thioharnstoffe oder deren Derivate entschwefeln. [A. 26.]

¹⁾ Beiträge zur Kenntnis der aromatischen Carbonimide. Adolf Huhn. Ber. **19**, 2404 [1886].

²⁾ Von der Verwendung der noch rationelleren Pentoxyside (Me_2O_5) mußte wegen der schwierigeren technischen Zugänglichkeit derselben Abstand genommen werden.

³⁾ Weith, Ber. **7**, 11 [1974]; Schall u. Paschkowetzky, Ber. **25**, 2880 [1892].