

welche den Quarzmantel eng umschließt. Durch sie kann mit beliebiger Geschwindigkeit Flüssigkeit und Gas zu wiederholten Malen durchgeleitet werden, ohne daß diese durch zu hohe Erwärmung gefährdet werden. Mittels dieses Apparats ist Milch nach mehrmaligem Durchleiten durch die Quarzspirale vollkommen sterilisiert worden. Da eine nähere Beschreibung des Apparates, wenn diese ausführlich sein sollte, zu weit führen dürfte, sei auf die Abhandlung von M. Geitel in der Zeitschrift „Deutsche Technik“ vom 15./4. 1916 hingewiesen<sup>3)</sup>, auch dürfte wohl die G. m. b. H. Hanau gern weitere Auskunft geben.

Schließlich sei noch einer für viele Zwecke der Technik wohl genügenden kleineren Ausführungsform eines vollständigen Durchflußapparates ohne Kühlung, des sogenannten Wandapparates, Erwähnung getan. (Abb. 6), der in seiner einfachen Form und seiner Anspruchslosigkeit in bezug auf Platz manchen Interessenten finden wird.

Möge es der Quarzlampen-G. m. b. H. Hanau vergönnt sein, durch ihre Lampen dahin zu wirken, daß Wissenschaft und Technik unseres Vaterlandes wieder weiter blühen und gedeihen, allen anderen voran!

[A. 146.]

## Die fabrikmäßige Durchführung der Bindung von atmosphärischem Stickstoff über Cyanid.

Von Direktor Ingenieur TH. THORSELL.

(Vortrag, gehalten vor der chemischen Abteilung der Technischen Gesellschaft in Göttingen.)

(Fortsetzung von Seite 240.)

Ich will hervorheben, daß erst dadurch die Anwendung von Natron als Base praktisch möglich gemacht wurde. Würde man bei etwa 1000° arbeiten, so lägen die Reaktionstemperatur und jene Temperatur, bei der das gebildete Cyanid sich verflüchtigt, so nahe beieinander, daß ein Verlust eintreten müßte.

Schließlich ist es von Wichtigkeit, nicht die Einwirkung zu übersehen, die Verunreinigungen im Reaktionsgemisch verursachen können. Arbeitet man mit gereinigtem Stickstoff, so können Verunreinigungen bloß von dem Kohlenzusatz herrühren. Es dreht sich also die Frage um den Aschengehalt der Kohle. In der Kohlenasche finden sich als Hauptbestandteile: Kieselsäure, Tonerde, Kalk, Magnesia, Kali, Natron. Davon sind Kali und Natron ungefährlich, während die übrigen die Reaktion geradezu verhindern. Kieselsäure und Tonerde bilden Silicate und Aluminate mit den in der Reaktionsmischung vorkommenden Alkali- oder Erdalkaliverbindungen, und auch solche in Doppelverbindungen mit Kalk und Magnesia. Man muß also notwendigerweise so arbeiten, daß eine Anreicherung von diesen Verunreinigungen nicht eintreten kann. Der Cyanidprozeß ist nämlich in der Form, wie wir ihn nunmehr in unseren Fabriken durchgeführt haben, ein geschlossener Ringprozeß, dem Stickstoff, Kohle und Wasser zugeführt, und Ammoniak entnommen wird. Die übrigen Stoffe zirkulieren also in der Fabrik, ohne sich zu verbrauchen, und die Stoffe, welche sich verbrauchen, müssen fortwährend der zirkulierenden Masse zugesetzt werden. Da ist es wohl offenbar, daß die Verunreinigungen, die mit diesen Stoffen hineinkommen, sich nach und nach anreichern. Ich glaube, nach allem, was ich finden konnte, daß wir die ersten waren, die die große Bedeutung dieser Sachlage erkannten. Wie wir der schädlichen Wirkung dieser Verunreinigungen entgegenarbeiten, darauf mich näher einzulassen, bin ich verhindert.

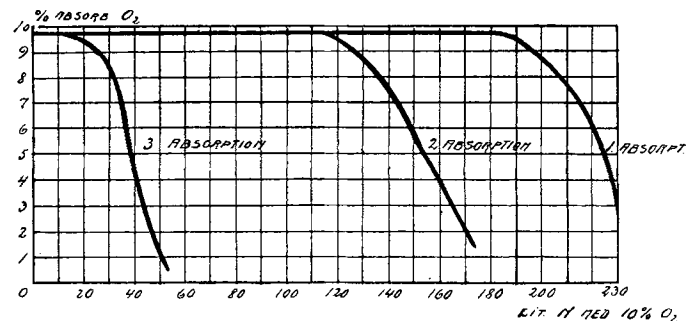
Ich habe nun die hauptsächlichsten Bedingungen auseinander gesetzt für die Bestimmung der für die Ökonomie der Methode so bedeutungsvollen Reaktionsgeschwindigkeit. Davon ist das Verhältnis zwischen N und CO im Reaktionsraume das bei weitem wichtigste, da, wie die Reaktionsformeln zeigen, für jedes Volumen gebundenes N nicht weniger als drei Volumina CO frei werden. Das CO muß daher unter der Arbeit rasch fortgeschafft werden und, wie ich oben sagte, ist es die natürlichste Weise, es mit N wegzublasen, d. h. mit einem bedeutenden Überschuß von N zu arbeiten. Dieses N, das hier verwendet wird, muß folglich genügend billig sein, soll der Cyanidprozeß ökonomisch durchgeführt werden können. Vor allem gilt es also, den Stickstoff der Luft von deren Sauerstoff billig genug zu trennen. Hauptsächlich zwei Methoden waren es, soviel wir ausfindig machen konnten, die früher zur Herstellung von freiem Stickstoff aus der Luft angewendet wurden, nämlich durch Leitung von Luft über glühendes Kupfer, wobei sich der Sauerstoff mit dem Kupfer verbindet, oder durch fraktionierte Destillation von flüssiger Luft. Die erstere Methode dürfte nicht so besonders zweckentsprechend sein, weil die Geschwindigkeit, womit Kupfer oxydiert, ganz gering ist, denn Kupfer ist ja ein ziemlich edles Metall. Ferner erfordert sie auch riesig große Anlagen. Daher sind

<sup>3)</sup> Chemischer Ultraviolettbestrahlungsapparat der Quarzlampen-G. m. b. H. Hanau. M. Geitel, Zeitschrift Deutsche Technik 1916, 15./4. S. 42.

wohl die Stickstofffabriken im allgemeinen zur letzteren Methode übergegangen. Was der Stickstoff nach dieser Methode kostet, weiß ich nicht so genau, aber ich habe in der Literatur Angaben von 2—5 Pfennige je kg vor dem Kriege gefunden. Würde man demnach z. B. einen zehnfachen Überschuß an Stickstoff anwenden, so käme die gebundene Menge an Stickstoff auf 20—50 Pfennige, was ja viel zu teuer ist.

Wir haben eine Methode gewählt, die im Prinzip der ersten gleicht, aber derart ausgestattet ist, daß sie sehr billig arbeitet. Als sauerstoffabsorbierendes Mittel haben wir Eisen gewählt, und das gebildete Eienoxyd reduzieren wir wieder mit einem reduzierenden Gas, z. B. mit dem Gas, das sich beim Cyanidprozeß bildet. Um unsere Stickstoffherstellungsmethode in Ziffern zeigen zu können, mache ich die Annahme, daß wir von aus Koks hergestelltem Wassergas als reduzierendem Gas ausgehen. Die Hauptkosten in der Methode liegen da in den Kosten für den Koks, der für die Wassergaserzeugung aufgeht. Da der Koks sich vor dem Kriege auf ungefähr 20 Kr. je t stellte, beliefen sich die bezüglichen Koks-kosten auf etwa 0,1 Öre je kg Stickstoff, das will mit anderen Worten sagen, daß dadurch eine derartige Lage geschaffen ist, daß man berechtigt ist, zur fabrikmäßigen Stickstoffbindung eine Methode zu verwerten, die z. B. einen zehnfachen Überschuß an Stickstoff erforderlich macht.

Den Sauerstoff der Luft mit Eisen zu binden, ist indessen keine so einfache Sache. Gewöhnliches Eisen kann nicht verwendet werden. Daher war es ein Glück für unsere Arbeit, daß sich damals erstklassiger Eisenschwamm im Handel befand. Wir haben ein solches Erzeugnis aus Hönigstein mit sehr gutem Erfolge angewendet. Bei der Ausführung dieser Arbeit in großem Maßstabe stellen sich mehrere große Schwierigkeiten entgegen. Die wichtigsten sind: der Eisenschwamm pulverisiert sich bei der wechselnden Oxydation und Reduktion, und es kommen Verstopfungen zustande, die den gleichmäßigen Durchgang des Gases erschweren oder gar unmöglich machen. Der Eisenschwamm wird schon nach einigen wenigen Oxydationen und Reduktionen inaktiv, d. h. er nimmt nur schlecht



Kurvenbild 4.

den Sauerstoff auf. Bei der Reduktion mit einem Gas, das Kohlenoxyd enthält, zerfällt letzteres in Kohlenoxyd und freie Kohle. Diese freie Kohle verbrennt bei der nächsten Oxydation zu Kohlenoxyd, und man erhält so einen kohlenoxydhaltigen Stickstoff.

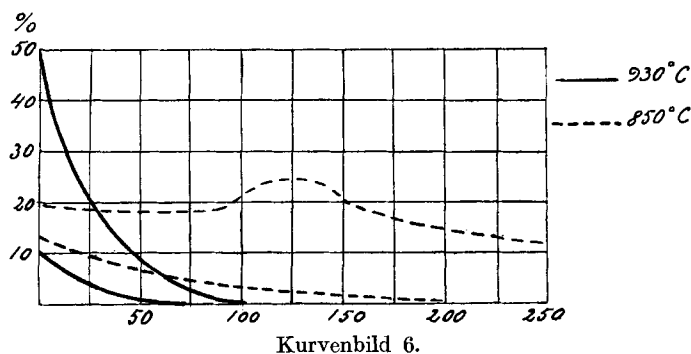
Es ist uns geglückt, diese Schwierigkeiten vollkommen auszu-schalten.

Ich will mich nun zuerst aufhalten bei dem abnehmenden Reaktionsvermögen des Eisens, und wieso wir glücklich darüber hinweg-gekommen sind. Nachstehende Kurve (4) zeigt das Absorptionsvermögen eines Stückes Eisenschwamm in drei Oxydationsperioden. Man sieht daraus, wie es schon bei der dritten Periode so gut wie untauglich ist. Wir machten nun die interessante Entdeckung, daß Eisen aktiv wird, wenn man es schwach alkalisch macht, d. h. es mit Natronhydrat oder Soda imprägniert. So präpariert, hat es eine nahezu unbegrenzte Lebensdauer. Es verliert nicht mehr an Aktivität und ändert auch nicht mehr sein Aussehen, so wie das nicht präparierte, das schon nach ein paar Operationen ein anderes, mehr lichtgraues und metallisch glänzendes Aussehen erhält. Um das Reaktionsvermögen des Eisenschwamms möglichst intensiv zu gestalten, haben wir ihn fein pulverisiert und mit Soda als Bindemittel brikkettiert. Dadurch erhöht sich die Wirksamkeit des Apparates höchst bedeutend, d. h. im selben Reaktionsraum kann in derselben Zeit viel mehr Stickstoff dargestellt werden. Wie wir fanden, kann man bei solchen Brikketts damit rechnen, daß gegen 60% des Eisens an der Reaktion in jeder Periode teilnehmen. Das Absorptionsvermögen der Masse ist so kräftig, daß eine bedeutende Gasgeschwindigkeit angewendet werden kann.

Die Ursache dieser alkalischen Einwirkung kann ich zwar nicht genügend genau angeben, doch ist es wohl ganz sicher, daß dieses Aktivierungsvermögen mit dem Umstand zusammenhängt, daß metallisches Eisen mit geschmolzenem Natriumhydrat reagiert, und zwar unter Wasserstoffgasentwicklung und unter Bildung von einer Art Doppeloxyden von Eisen und Natrium, deren Zusammensetzung nicht genau bestimmt ist, und die mehr reaktionsfähig als reines Eisen sind.



Kurven (6) zeigen die Analyse des abgehenden Gases, wobei die ausgezogenen Linien den Kohlenoxyd- und Kohlensäuregehalt bezeichnen, bei einer Reaktionstemperatur von 930° zwischen Soda,



Kurvenbild 6.

Kohle und Stickstoff. Die gebrochenen Linien zeigen dieselben Gasanalysen bei derselben Reaktion, aber bei 850°. Die ersteren zeigen, daß die Reaktion rasch beginnt und rasch abnimmt. Bei der letzteren Temperatur geht die Reaktion langsam vor sich und setzt sich später lange mit derselben Geschwindigkeit fort, bis sie allmählich abnimmt.

(Schluß folgt.)

## Die Bestimmung des Cyanamidstickstoffs im Kalkstickstoff.

(Mitteilung der landwirtschaftlichen Versuchsstation Bonn.)

Von H. NEUBAUER.

(Eingeg. am 7./8. 1920.)

Von den bedeutenderen Handelsdüngemitteln ist der Kalkstickstoff das einzige, das bei längerem Lagern verderben kann. Wenn sich bei der Aufbewahrung anderer Handelsdüngemittel zwar auch die mechanische Beschaffenheit oft verschlechtert, namentlich Zusammenballungen und Verhärtungen eintreten, die die Streufähigkeit beeinträchtigen, so bleiben doch die chemisch und physiologisch wirksamen Bestandteile unverändert. Im Gegensatz dazu erleidet der wirksame Stoff im Kalkstickstoff, das Cyanamid, bei der Lagerung eine mehr oder minder große Umwandlung, besonders in Dicyandiamid. Dieses hat nicht wie das Cyanamid die Fähigkeit, sich zum Pflanzennährstoff umzubilden, seine Entstehung hat also den Nährwert des Düngemittels herabgesetzt, ja es wirkt sogar ausgesprochen nachteilig auf die Pflanze: Aus dem mittelbaren Nährstoff Cyanamid ist also durch die Umwandlung in Dicyandiamid ein Pflanzengift geworden. Während die mechanische Verschlechterung leicht zu erkennen ist, bleibt diese innere, chemische Umwandlung dem Auge verborgen und wird auch bei der üblichen Gehaltsbestimmung, der Ermittlung des Gesamtstickstoffs, nicht erkannt. Wir haben hier bei einem Düngemittel eine weitgehende Analogie zum Verderben der Futtermittel. Verdorbener Kalkstickstoff ist zum wenigsten in seiner Wirksamkeit beeinträchtigt, und stark verdorbener Kalkstickstoff kann mehr Schaden als Nutzen bringen.

Es ist daher eine sehr wichtige Aufgabe der Überwachung des Verkehrs mit Düngemitteln, bei jedem Kalkstickstoff den Grad dieser Verderbnis festzustellen, ihn also nicht nur nach seinem Gehalt an Gesamtstickstoff, sondern auch nach dem Anteil des davon als Cyanamid enthaltenen Stickstoffs zu beurteilen. Die Schuld, daß dieser Forderung in der Untersuchungspraxis der landwirtschaftlichen Versuchsstationen noch nicht allgemein nachgekommen wird, trägt nicht mangelnde Einsicht, sondern die Unständlichkeit und Kostspieligkeit der bisher bekannten analytischen Verfahren. Gäbe es eine einfache und zuverlässige Methode der Bestimmung des Cyanamidstickstoffs, so könnte bei der Bewertung des Kalkstickstoffs dieser an die Stelle des Gesamtstickstoffs treten, ebenso wie bei den Thomasmehlen die Gesamtposphorsäure von der citronensäurelöslichen abgelöst worden ist.

Die Bestimmung des Stickstoffs in Form von Cyanamid wird jetzt in einem wässrigen Auszug des Kalkstickstoffs meist mit Hilfe der zuerst von Caro und seinen Mitarbeitern für ihre Eignung zur Analyse näher untersuchten Silberverbindungen ausgeführt<sup>1)</sup>. Besonders hervorzuheben sind die Arbeiten von H. Kappen<sup>2)</sup>, S. Hals<sup>3)</sup>, Liechti und Truninger<sup>4)</sup>, G. Hager und

J. Kern<sup>5)</sup> und E. Hene und A. van Haaren<sup>6)</sup>. Dazu kommt noch das Verfahren von F. W. v. Daffert und R. Miklausz<sup>7)</sup> der Bestimmung des Dicyandiamids in einem alkoholischen Auszug des Kalkstickstoffs nach Überführung in Dicyandiamidin mit Nickelsalz.

Alle Methoden zur Bestimmung des Cyanamids sind wegen der Verwendung von Silbersalzen teuer und vor allem so umständlich, daß sie sich nur schwer in die gewöhnliche Untersuchungspraxis einführen würden, namentlich da nach Hene und van Haaren zur scharfen Trennung von Cyanamid, Dicyandiamid und Harnstoff doppelte Fällungen nötig sind. Alle Bestimmungsmethoden, die eine wässrige Lösung des Kalkstickstoffs benutzen, leiden überdies an dem Fehler, daß es nicht gelingt, die wirksame Stickstoffsubstanz vollständig, und ohne daß rasche Umsetzung befürchtet werden muß, in Lösung zu bringen. H. Kappen hat sich in seiner zuerst genannten Arbeit die größte Mühe gegeben, dieses Ziel zu erreichen, doch blieb der in der Lösung gefundene Gesamt- und Cyanamidstickstoff fast immer um einen etwa 1% der Probe ausmachenden Betrag hinter dem Stickstoffgehalt der Probe zurück, auch bei ganz frischem Material. Nach Kappen „blieb nichts als der Schluß übrig, daß in den Proben tatsächlich ein Teil des Stickstoffs von Anfang an nicht in der Form von Cyanamid zugegen war“. Ich habe lange geglaubt, die Lösung des Rätsels sei darin zu finden, daß der im Kalkstickstoff enthaltene elementare Kohlenstoff ein starkes Adsorptionsvermögen für das Calciumcyanamid besitze, also einen Teil des wirksamen und an sich wasserlöslichen Stickstoffs durch Oberflächenanziehung festhalte, eine Möglichkeit, an die schon Stutzer und Söll gedacht haben. Sie sagen in ihrer Abhandlung über „die Bestimmung des Stickstoffs, der im Kalkstickstoff in Form von Cyanamid und Dicyandiamid enthalten ist“<sup>8)</sup>: „Wir lassen dahingestellt, ob vielleicht die im Kalkstickstoff enthaltene Kohle auf einen Teil des Cyanamids absorbierend wirkt, und dadurch der Stickstoff so fest gehalten wird. Zweifellos enthält aber auch die verwendete Steinkohle schon vor der Herstellung des Kalkstickstoffs einen geringen Teil des Stickstoffs im festgebundenen Zustande.“ Auch durch verdünnte Salpeter- oder Citronensäure gelang Kappen die völlige Lösung nicht, und stärkere Säuren anzuwenden, verbietet sich deshalb, weil sie das Cyanamid sehr bald beginnen in Dicyandiamidin (Guanylharnstoff) überzuführen. Ich werde auf die eigentümliche Erscheinung, die auch von mir nicht aufgeklärt werden konnte, zurückkommen, nachdem ich das von mir vorzuschlagende Verfahren der Cyanamidbestimmung beschrieben habe.

Behandelt man eine wässrige Lösung von Kalkstickstoff mit verdünnter Schwefelsäure und Eisenpulver, wie es K. Ulsch bei seiner Bestimmungsmethode des Nitratstickstoffs vorschreibt, so wird der bei weitem größte Teil des Cyanamidstickstoffs in Ammoniak übergeführt. Es zeigte sich, daß die Reaktion nur mit naszierendem Wasserstoff in saurer Lösung, nicht in alkalischer oder neutraler Lösung eintritt. Bei Verwendung von Zink oder Eisen und Chlorwasserstoffsäure war die Ausbeute schlechter als nach Ulsch, doch erreichten auch die Ergebnisse nach diesem letzteren Verfahren oft die richtigen Werte nicht ganz. Daß die Umwandlung in alkalischer und neutraler Lösung nicht vor sich geht, hat seinen Grund offenbar nur darin, daß nicht Calciumcyanamid, sondern nur freies Cyanamid in dieser Weise reagiert, und daß man in saurer Lösung leicht etwas zu wenig findet, erklärt sich aus der schon erwähnten Neigung des Cyanamids, unter dem Einfluß von Säuren in Dicyandiamidin überzugehen. Aus diesen Beobachtungen mußte geschlossen werden, daß die günstigsten Bedingungen für eine gute Ausbeute eine recht lebhafte Wasserstoffentwicklung bei Gegenwart einer recht schwachen Säure sein mußten.

Ich nahm also die nur sehr schwach dissoziierte Essigsäure. Mit dieser geben aber Zink, Eisen, Aluminium, auch Devarda'sche Legierung nur eine schwache Wasserstoffentwicklung und deshalb ganz unvollständige Ammoniakbildung. Sehr gut brauchbar erwies sich dagegen die von Th. Arnd für die Nitrat- und Nitritbestimmung angegebene, zu 60% aus Kupfer und zu 40% aus Magnesium bestehende Legierung<sup>9)</sup>.

Aus den vielen von mir angestellten Versuchen, die im einzelnen zu beschreiben zu weit führen würde, ergibt sich folgendes: Während Cyanamid in wässriger Lösung durch verdünnte Mineralsäuren schon beim Stehenlassen in der Kälte sehr bald unter Bildung von Dicyandiamidin angegriffen wird, wirkt verdünnte Essigsäure in der Kälte auch bei stundenlangem Stehen kaum ein, wohl aber beim Erwärmen. In einer mit Essigsäure angesäuerten Kalkstickstofflösung geht beim Verweilen auf dem siedenden Wasserbad der Cyanamidgehalt schon in einer halben Stunde um etwa ein Fünftel seines Betrages zurück. Zusatz von Natriumacetat vermindert diese Wirkung der Essigsäure zwar etwas, bringt aber praktisch

<sup>1)</sup> Zur Kenntnis des Kalkstickstoffs, Angew. Chem. **23**, II, 2405 [1910].

<sup>2)</sup> Landw. Vers.-Stat. **1909**, Bd. 70, S. 445 und Angew. Chem. **29**, I, 31 [1916].

<sup>3)</sup> Mitteilungen der D. L.-G. **1915**, S. 573.

<sup>4)</sup> Angew. Chem. **29**, I, 313 [1916] und Chem.-Ztg. **1916**, S. 365.

<sup>5)</sup> Angew. Chem. **29**, I, 309 [1916]; **30**, I, 53 [1917].

<sup>6)</sup> Angew. Chem. **31**, I, 129 [1918].

<sup>7)</sup> Zeitschr. f. d. landw. Versuchswesen in Österreich **1919**, S. 1.

<sup>8)</sup> Angew. Chem. **23**, II, 1873 [1910].

<sup>9)</sup> Angew. Chem. **30**, I, 169 [1917].