

Die Darstellung von Calciumcyanid

von H. H. FRANCK und C. FREITAG¹⁾.

Centrallaboratorium der Bayerischen Stickstoffwerke, Aktiengesellschaft, Berlin.

(Eingeg. 4. Nov. 1926.)

a) Literaturangaben und ihre Nacharbeitung.

Eine jetzt noch im Gange befindliche Untersuchung der Stabilitäts- und Bildungsverhältnisse von Calciumcyanamid und Calciumcyanid²⁾ bei verschiedenen Temperaturen veranlaßte uns zu Versuchen, die die Darstellung von möglichst reinem Calciumcyanid zum Ziel hatten. Es lagen folgende Literaturangaben vor. Scheele, Ittner und Schindler³⁾ stellten aus Kalkmilch und wässriger Blausäure Calciumcyanidlösungen her, ohne daraus das feste Salz gewinnen zu können. C. Schulz⁴⁾ glaubte durch Auslaugen des Glührückstandes von angeblichem Calciumferrocyanid⁵⁾ Calciumcyanidlösungen und durch deren teilweises Einengen reines Calciumcyanid in Gestalt wasserfreier würfelförmiger Kristalle erhalten zu haben. Demgegenüber stellt H. E. Williams⁶⁾ fest, daß Calciumcyanid aus seinen wässrigen Lösungen nicht isoliert werden kann und bisher nur in Lösung bekannt ist.

Unsere orientierenden Versuche ergaben in Übereinstimmung mit Williams' Angaben, daß Calciumcyanidlösungen aus Kalkmilch und wässriger Blausäure bis zur Konzentration von etwa 35% dargestellt werden können. Diese Lösungen zersetzen sich aber auch bei Luftabschluß unter den bekannten Polymerisationserscheinungen mit einer Geschwindigkeit, die mit steigender Konzentration stark zunimmt, und ergaben beim Einengen als Niederschlag immer nur Calciumhydroxyd.

Inzwischen erschien die Arbeit „Calcium Cyanide Powdered Hydrocyanide Acid“ von F. J. Metzger⁷⁾, nach der durch portionsweises Eintragen von gepulvertem Calciumcarbid in eine überschüssige Menge — 0,5—3% Wasser enthaltenden — flüssigen Cyanwasserstoffs ein fast weißer Niederschlag, nach Abdampfen der überschüssigen Blausäure ein rehbraunes Pulver resultiert, das Metzger als „Calciumcyanid“ bezeichnet.

Wir stellten uns nach Metzgers Angaben eine Reihe von Präparaten dar und fanden seine Beobachtungen im allgemeinen bestätigt. Insbesondere stellten wir in Übereinstimmung mit Metzgers Formel $\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{HCN}$ ⁸⁾ fest, daß der durch Destillation⁹⁾ und Titration bestimmte Cyanidgehalt nicht einheitlich ist, sondern aus zwei Arten verschieden gebundener CN-Ionen besteht, HCN und $\text{Ca}(\text{CN})_2$. Der molekulare

¹⁾ Auszug aus der Diplomarbeit des Herrn Freitag.

²⁾ Siehe Franck und Hochwald: „Zur Chemie des Kalkstickstoffs. I. Die Wärmetönung der Kalkstickstoffbildung“. Z. f. Elektrochem. 31, 581 [1925] und Franck und Heimann, „Das Gleichgewicht der Reaktion $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}^{\circ}$ “. Vortrag vor der Bunsengesellschaft 1926.

³⁾ Gmelin-Kraut, II, 2, S. 341/342.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Ch. 68, 257 ff. [1856].

⁵⁾ Tatsächlich handelte es sich um $\text{CaK}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, E. Müller, Das Eisen und seine Verbindungen, S. 236.

⁶⁾ H. E. Williams, The Chemistry of Cyanogen Compounds and their Manufacture and Estimation, London, J. and A. Churchill, 1915, S. 41.

⁷⁾ Industrial and Engineering Chemistry 18, 2 (Febr. 1926), S. 161.

⁸⁾ U. S. A. Pat. 1 573 732, S. 1, 65 ff.

⁹⁾ Zweckmäßig mit Bleinitrat wegen des Schwefelgehaltes aus dem technischen Carbid.

Cyanwasserstoff geht bereits beim Überleiten eines indifferenten Gasstromes über das Präparat mit anfänglich großer, dann rasch abklingender Geschwindigkeit als solcher mit, dabei nähert sich die Substanz asymptotisch einer Zusammensetzung, die etwa der Hälfte des ursprünglichen CN-Gehaltes entspricht, und soweit wir beobachteten, nur vom Wassergehalt und der Überschussmenge des Cyanwasserstoffs bei der Darstellung, nicht aber von der Temperatur und der Gasgeschwindigkeit abhängt, die nur die Geschwindigkeit der Dissoziation beeinflussen. Beim Erwärmen der Substanzen im Hochvakuum erfolgt die Dissoziation sehr rasch und vollständig bis zu einer annähernd gleichen Zusammensetzung (verschieden starke Polymerisation erklärt die relativ geringen Differenzen); der dann noch vorhandene Restgehalt von 25—30% CN konnte auch durch stundenlanges Absaugen mit der Volmer-Pumpe und Temperatursteigerung bis 250° nicht verminder werden; wir schlossen daraus, daß dieses CN an Calcium gebunden ist. Demnach enthielten die nach Metzger dargestellten Präparate nach Auswertung der Zahlen der obigen Versuche maximal etwa 55% $\text{Ca}(\text{CN})_2$ und etwa 25% HCN. Unter dem Gesichtspunkt dieser Arbeit waren weitere Versuche auf diesem Gebiet aussichtslos, solange kein reines Calciumcarbid zugänglich ist.

Als Ergebnis der Nachprüfung der Angaben in der Literatur mußte festgestellt werden, daß keine der beschriebenen Methoden die Darstellung von reinem oder nur hochprozentigem Calciumcyanid ermöglicht.

b) Darstellung von Calciumcyanid über das Calciumcyanid-Diammoniakat in flüssig-ammoniakalischer Lösung.

Eine Arbeit von Bergstrom¹⁰⁾ veranlaßte uns zu Versuchen in flüssig-ammoniakalischer Lösung. Die bekannten Löslichkeiten der Alkalihalogenide und -cyanide und einiger Erdalkalihalogenide ließen eine Schwer- bis Unlöslichkeit des Calciumcyanides in flüssigem Ammoniak zum mindesten bei tieferer Temperatur erwarten¹¹⁾. Es wurden daher die Versuche bei gewöhnlichem Druck, also im Temperaturgebiet von — 35° bis — 80°, unternommen und dabei die nachfolgend unter „Versuchstechnisches“ beschriebene Apparatur benutzt.

Das Ammoniak wurde mit Natronkalk und Natriumdraht vorgetrocknet und durch Kondensieren über Natriummetallstückchen und Wiederabdestillieren von den letzten Beimengungen befreit.

Es lag zunächst nahe, in einfacher Übertragung der Darstellung in wässriger Lösung die Säure HCN auf die dem Calciumhydroxyd entsprechende Ammonobase $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ einwirken zu lassen. Dabei zeigte sich jedoch, daß die auftretenden Wärmen so groß sind, daß die entwickelten Ammoniakgasmengen von der Apparatur nicht bewältigt werden konnten.

Wir lösten daher etwa 2 g wasserfreien Cyanwasserstoff¹²⁾ in etwa 30 ccm Ammoniak von etwa — 50° und ließen aus dem Röhrchen (vgl. Fig.) etwa 1,3 g feiner aus elektrolytischem Stangencalcium (von Kahlbaum) frisch abgedrehter Späne in kleinen Portionen in die Lösung fallen. Es tritt stürmische Reaktion ein, und unter vorübergehend auftretender Blaufärbung entstehen fast weiße Flocken, und schließlich resultiert ein etwas bläulichgrau gefärbter dünner Brei, der filtriert und mit

¹⁰⁾ Darstellung von Aluminiumcyanid, J. Am. Ch. S. 46 (Juli 1924), 1559 ff.

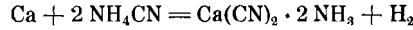
¹¹⁾ Friedrichs, Z. f. anorg. Ch. 84, 388 ff.

¹²⁾ Über Phosphorpentoxyd getrocknet.

reinem Ammoniak gewaschen wurde. Der Filtriertiegel mit dem feuchten Niederschlag wurde im Vakuum-Phosphorpentoxyd-Exsiccator $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Es resultierte ein weißes, etwas klumpiges, ziemlich leichtes Pulver. Die Analysenergebnisse stimmen am besten auf Calciumcyanid-Diammoniakat:

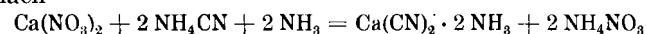
Präparat 4	31,75 % Ca	27,0 % NH ₃	40,21 % CN
Präparat 8	31,4 % Ca	—	41,5 % CN
Ca(CN) ₂ · 2 NH ₃ berechnet	31,80 % Ca	26,95 % NH ₃	41,25 % CN.

Die Reaktion kann durch



wiedergegeben werden, die Ausbeute ist fast quantitativ.

Nachdem bei der Darstellung auch bei nur geringem HCN-Überschuß im Filtrat keine nennenswerten Mengen Calcium gefunden werden konnten und die praktische Unlöslichkeit des Calciumcyanid-Diammoniakats im Temperaturgebiet —35° bis —80° damit festgestellt war, versuchten wir mit Erfolg einige doppelte Umsetzungen von Calciumsalzen mit Cyaniden in flüssigammoniakalischer Lösung und fanden als für eine präparative Darstellung besonders geeignet die Umsetzung nach



Sorgfältig entwässertes Calciumnitrat (nach Calciumbestimmung 99,7—100,5 % ig, Alkalität < 0,05 %) wurde zu einer etwa 10 % igen Lösung in flüssigem Ammoniak gelöst und in eine überschüssige HCN-Lösung gegossen, worauf ein dichter, feiner, reinweisser Niederschlag ausfiel, der wie oben filtriert, gewaschen und getrocknet, ebenfalls auf die Formel des Diammoniakats stimmende Analysenergebnisse lieferte:

Präparat 9	31,75 % Ca	27,3 % CH ₃	41,0 % CN
Präparat 12	31,2 % Ca	23,6 % NH ₃	39,2 % CN.

Die Abweichungen im CN-Gehalt sind wahrscheinlich durch geringe, schwer feststellbare Mengen Wasser in der Blausäure verursacht. Für die Aufstellung der Formel wurden die Präparate mit maximalem CN-Gehalt zugrunde gelegt.

Das Calciumcyanid-Diammoniakat ist frisch dargestellt ein blütenweißes, scheinbar amorphes, lockeres Pulver. Unter Luftabschluß konnte im Laufe mehrerer Wochen keine Veränderung wahrgenommen werden, doch trat in mehreren Fällen, ohne daß die Ursache mit Sicherheit (NH₄CN-Gehalt?) festgestellt werden konnte, eine geringe Braunfärbung und ein „Zusammenbacken“ zu ziemlich festen Klümppchen unter Verminderung des Volumens ein. Das Produkt macht dann einen mikrokristallinen Eindruck, doch sind ausgeprägte Kristalle nicht erkennbar gewesen.

Die Löslichkeit in Wasser ist groß und mit keiner Polymerisationserscheinung verbunden wie beim reinen Calciumcyanid. In flüssigem Ammoniak löst sich das Diammoniakat von —35° bis —80° praktisch gar nicht.

Das Calciumcyanid-Diammoniakat riecht an der Luft ziemlich stark nach Blausäure und Ammoniak.

Bis 100° ist Calciumcyanid-Diammoniakat nicht nur wärme- sondern auch vakuumbeständig, bringt man es aber im Hochvakuum auf etwa 150°, so tritt Ammoniak aus, bei 160° beginnt selbst bei einer Einwage von nur 0,4 g die Leistung einer üblichen Volmer-Pumpe zur Aufrechterhaltung des Vakuums nicht mehr auszureichen und nach zweistündigem Absaugen bei etwa 180° ist alles Ammoniak ausgetrieben und man erhält reines Calciumcyanid.

Calciumcyanid ist ein amorphes, in reinstem Zustand weißes, meist aber etwas bräunliches Pulver von merklich größerer Dichte als die Metzger-Präparate. Bei Zusammentreffen mit der geringsten Menge Wasser, so z. B. auch in einem durch Gummistopfen fest verschlossenen Präparatengläschen bräunt es sich im Laufe von 12—24 Stunden und hat dann große äußere Ähnlichkeit mit den Metzger-Präparaten. In

gut ausgeglühten, zugeschmolzenen Glasröhrchen ist es unverändert haltbar. Bei jedem Zusammentreffen mit Wasser erfolgt unter Aufzischen, wohl infolge der großen Lösungswärme, starke Braunfärbung ¹³⁾ und die Klümppchen oder das Pulver lösen sich dann sehr schwer; solange jedoch die Präparate noch etwas Ammoniak enthalten, findet unter nur sehr geringer Polymerisation leichtes Lösen in Wasser und Alkoholen statt, mit flüssigem Ammoniak erfolgt unter Aufzischen Ammoniakaufnahme.

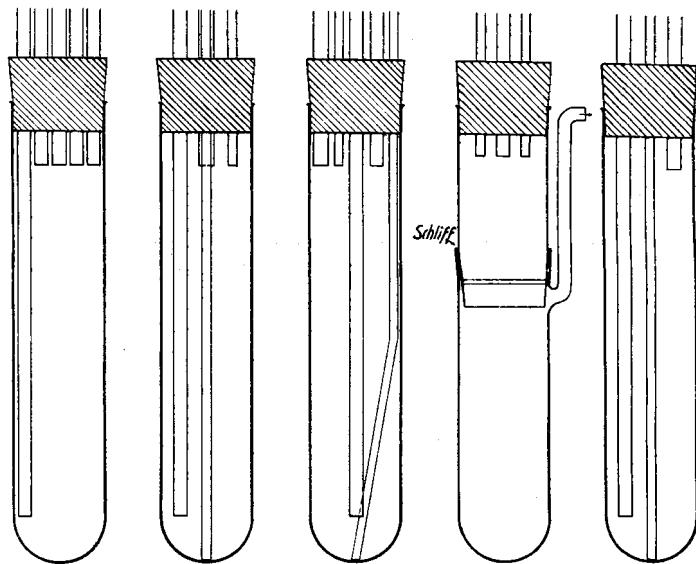


Fig. 1.

An der Luft riecht das Calciumcyanid stark nach Blausäure und wird schnell zersetzt. Die Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit und Kohlensäure ist so groß, daß es — angezündet — ähnlich den Metzger-Präparaten weiterbrennt.

Die Analysen ergaben:

Präparat III	43,8 % Ca	55,9 % CN	99,0 % Ca(CN) ₂
Präparat IV	43,5 % Ca	55,8 % CN	98,9 % Ca(CN) ₂
Ca(CN) ₂ ber.:	43,4 % Ca	56,6 % CN	100,0 % Ca(CN) ₂ .

c) Versuchstechnisches (vgl. Fig. 1).

Die Apparatur bestand aus vier großen Reagierrohren (35 × 180 mm) und einem Filtergefäß, die alle mit Gummistopfen verschlossen und durch ein System von (durch Hähne) verschließbaren Röhren miteinander verbunden waren. Als bewegende Kraft für die Überführung der Flüssigkeiten aus einem Gefäß ins andere diente der eigene Dampfdruck der Flüssigkeit,

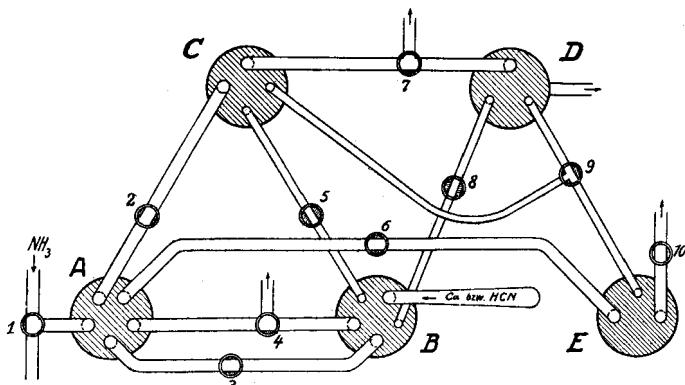


Fig. 2.

der sie durch ein bis auf den Boden des Ausgangsgefäßes reichendes Rohr in ein anderes hinüberdrückte, wenn alle andern Verbindungen geschlossen und das Kältebad gesenkt wurde. Die Figur zeigt das Schema der Apparatur, insbesondere des Röhrensystems. Die Verbindungen der Rohrenden miteinander wurden durch Gummischläuche hergestellt und

¹³⁾ Daher CN als CO₂ durch Verbrennung der Substanz oberhalb 1000° bestimmt.

durch Überpinseln mit Kollodium sorgfältig abgedichtet. Die Rohrenden stießen dicht aneinander, so daß die darin bewegten Gase bzw. Flüssigkeiten kaum mit dem Gummi in Berührung kamen. Durch die Art der Verbindung sowie durch die Anwendung der Gummistopfen wurde der Apparatur die Starrheit genommen.

Das einer Bombe entnommene Ammoniak wurde vorge-trocknet und mit einem Kältebad im Gefäß A (vgl. Fig. 2) über Natriumstückchen kondensiert. Aus der blauen Natriumlösung wurde das Ammoniak wieder abdestilliert und nach Bedarf in B, C oder E wieder kondensiert, wo es dann das endgültige trockne Lösungsmittel darstellte. Die bereits vorher einge-brachten Ausgangsstoffe wurden gelöst, Lösung C nach B gegossen, wo die Reaktion vor sich ging, der Reaktionsbrei nach D gedrückt, filtriert und mit reinem Ammoniak aus Gefäß E gewaschen. Nach Bedarf konnte im Filtrieriegel ein Überdruck erzeugt werden, um das Filtrieren bzw. Auswaschen zu beschleunigen.

Zusammenfassung:

1. Es wurden die vorhandenen Literaturangaben überprüft mit dem Ergebnis, daß bisher keine Darstellung des Calciumcyanids möglich war.

2. Es gelang erstmals, reines Calciumcyanid darzustellen, und zwar aus dem Diammoniakat, das in flüssig ammoniakalischer Lösung entweder durch Einwirkung von Calciummetall auf eine Ammoncyanidlösung oder durch doppelte Umsetzung von Calciumsalzen insbesondere Calciumnitrat mit Cyaniden wie Ammoncyanid, Silbercyanid gewonnen wurde. [A. 312.]

Über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration und von Neutralsalzen auf die Intensität der Aldehydgerbung.

Eine quantitative Studie¹⁾

von O. GERNBROß und R. GORGES.

Technisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Berlin.
(Eingeg. 6. Sept. 1926.)

Die Tatsache, daß bei allen untereinander so ver-schiedenen Gerbarten die „Acidität“ der Gerbstoffflüssigkeiten eine charakteristische und entscheidende Rolle spielt, hat mit der neueren Entwicklung der Methoden zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration die Aufmerksamkeit der Chemiker in steigendem Maße gefesselt. Erst kürzlich wurde versucht, diese Erscheinung von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu erklären. Danach besteht ein Wettbewerb zwischen Wasser- und Gerbstoffmolekülen um die Besitzergreifung des Proteins. Dem bekannten Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Wasserbindung (Quellung) von Haut und Gelatine wurde im Verfolg dieses Gedankens die fundamentale Rolle zugeschrieben, indirekt auch die Gerbstoffaufnahme zu regeln²⁾.

Obwohl die ersten Patente für die Formaldehydgerbung ausdrücklich die Verwendung alkalischer³⁾ und saurer⁴⁾ Brühen vorsehen, ist es dem Praktiker wohl bekannt, daß diese Gerbart in ausgesprochen saurer Lösung undurchführbar ist, daß aber auch im stark alkalischen Gebiet kein befriedigendes Leder erhalten werden kann. A. M. Hey⁵⁾ hat in einer

¹⁾ Zum Teil vorgetragen von O. Gerngross bei der Tagung der deutschen Sektion des Internat. Vereines d. Leder-Ind.-Chemiker am 22. September 1925 zu Berlin.

²⁾ S. Hilpert u. Schlumberger, Z. ang. Ch. 39, 637 [1926].

³⁾ I. u. E. Pullmann, D. R. P. 111 408, 1898; Chem. Ztbl. 1900, II, 609.

⁴⁾ R. Combret, „Gerbverf. unter gleichzeitiger Anwendung von Formaldehyd u. Säure“, D. R. P. 112 183, 1899.

⁵⁾ A. M. Hey, Journ. Soc. Leather Trades Chemists 6, 131 [1922].

Untersuchung mit Rindshäuten, in der er den Ausfall der Gerbung qualitativ nach dem Augenscheine beurteilte und die aktuelle Acidität auf 0,4—0,6 pH-Einheiten genau colorimetrisch maß, diese Erfahrung der Praxis bestätigt. Er teilte mit, daß bei Aciditäten größer als derjenigen der Wasserstoffionenkonzentration des isoelektrischen Punktes des Kollagens gar keine oder nur unvollkommene Gerbung stattfinde, bei alkalischer Reaktion von $p_H > 9$ infolge der Schwellung und einer Art „Totgerbung“ unbrauchbares Leder entstehe. Ganz kürzlich berichteten A. W. Thomas, Margaret W. Kelly und S. B. Foster⁶⁾ über Versuche, bei welchen sie die Formaldehydaufnahme durch Gelatine bei wechselndem p_H bestimmten. Sie stellten jenseits des isoelektrischen Punktes der Gelatine nur eine geringe und lockere Bindung mit Formaldehyd fest und fanden ein Maximum der Gerbung und Formaldehydaufnahme bei $p_H = 9$, alsdann einen starken Abstieg bei weiterer Zunahme der alkalischen Reaktion.

Wir hatten uns nun schon vor längerer Zeit die Aufgabe gestellt, wirklich quantitativ zu untersuchen, inwieweit tatsächlich — wie man nach dem Berichteten glauben konnte — der isoelektrische Punkt bei der Formaldehydgerbung eine Art Drehpunkt wie bei der vegetabilischen Gerbung sein sollte, und ob er überhaupt bei dieser Gerbart eine bevorzugte Stellung einnehme; ferner ob im Gebiet oberhalb $p_H = 9$ eine effektive Abnahme der Gerbung stattfände, oder ob der schlechte Ausfall des Leders bei solchen Alkalinitäten nichts mit der chemischen Vereinigung von Gerbstoff und Protein unmittelbar zu tun hätte, sondern eine Folge der Totgerbung des stark geschwellten Hautoptikgewebes wäre.

Es darf vorausgeschickt werden, daß für die letztere Auf-fassung sehr viel spricht, wenn man bedenkt, daß die Formaldehydgerbung, was Plötzlichkeit ihres Eintritts anbelangt, eine geradezu einzigartige Stellung unter den anderen Gerbarten einnimmt. Wirft man auf etwa das 4fache der ursprünglichen Länge gedehnte Gelatinestreifen⁷⁾ in starke vegetabilische oder Chrombrühen, so schrumpfen sie fast so stark wie in Wasser zusammen⁸⁾, wobei die kollagenähnlichen Interferenzen des Röntgendiagramms verschwinden. Anders in starken Formaldehydlösungen. Sie fixieren vollkommen, schlagartig die Dehnung und die „Kristallinterferenzen⁹⁾. Es ist deshalb wohl verständlich, daß bei dieser raschen Gerbung und Fixierung der pralle Zustand der vorbereiteten Blöße eine entscheidende Rolle für den Ausfall des Leders spielen muß.

Wir richteten unsere Versuche derart ein, daß wir bei abnehmender Wasserstoffionenkonzentration, konstanter Zeit und Temperatur, konstanter Aldehyd-, Hauptpulver- und Wassermenge die Intensität der Gerbung quantitativ maßen.

Die Ermittlung der Gerbintensität¹⁰⁾.

Als Intensität der Gerbung betrachten wir die „Wasserbeständigkeit“ = „WB“ des resultierenden Leders. Sie ist in Anlehnung an das bekannte

⁶⁾ A. W. Thomas, M. W. Kelly u. S. B. Foster, Journ. Am. Leather Chem. Assoc. 21, 72 [1926].

⁷⁾ J. R. Katz u. O. Gerngross, Naturwissenschaften 13, 901 [1925]; O. Gerngross u. J. R. Katz, Koll.-Ztschr. 39, 180 [1926].

⁸⁾ Über diese Untersuchungen wird an anderer Stelle in Gemeinschaft mit J. R. Katz berichtet werden.

⁹⁾ O. Gerngross u. J. R. Katz, Kolloidchem. Beihefte 23 (Ambron-Festschrift), 368 [1926].

¹⁰⁾ Eine ausführliche Schilderung des von uns angewendeten Verfahrens findet sich in der Arbeit von O. Gerngross u. R. Gorges: „Über die quantitative Bestimmung des Gerbungsgrades mittels der Heißwasserprobe, Collegium 1926, 391.