

Über die Reaktion des Calciumcyanamids mit Kohlendioxyd bei höheren Temperaturen*).

Von H. H. FRANCK und B. MEPPEN,

Centrallaboratorium der Bayerische Stickstoffwerke Aktien-Gesellschaft, Berlin.

(Eingeg. 21. Juni 1930.)

Einleitung.

Die erste Untersuchung über das Verhalten von Calciumcyanamid gegen Kohlendioxyd bei höheren Temperaturen stammt von N. Caro¹⁾, der bei 600 bis 1000° eine lebhafte Reaktion unter Abscheidung von Kohlenstoff feststellte, die zur vollständigen Zersetzung des Calciumcyanamids führt. Daneben fand er durch Nachweis erheblicher Mengen Kohlenoxyd im Abgas auch eine gleichzeitige Einwirkung der Kohlensäure auf den Kohlenstoff des angewandten Kalkstickstoffs. Auf diesen letzten Befund ist wohl zurückzuführen, daß in der Folgezeit mehrfach²⁾ die Entfernung des Kohlenstoffs aus dem technischen Kalkstickstoff durch Behandlung mit Kohlendioxyd bei höheren Temperaturen vorgeschlagen wurde, offenbar in der Annahme, daß die Reaktion der Kohlensäure mit dem in Graphitform vorliegenden Kohlenstoff eine wesentlich größere Geschwindigkeit hat als die mit Calciumcyanamid, denn nur dann ist eine technische Entkohlung des Kalkstickstoffs denkbar, die an geringe Stickstoffverluste gebunden ist. So sind bei dem Verfahren der französischen Patentschrift 597 918³⁾ die Stickstoffverluste mit weniger als 1% angegeben, und es soll sogar nach der gleichen Patentschrift Calciumcarbid mit einem Gemisch von Stickstoff und Kohlensäure bei 1100° direkt zu kohlenstofffreiem Calciumcyanamid azotierbar sein⁴⁾. Eine sichere Kenntnis des Verhaltens von Calciumcyanamid gegen Kohlendioxyd bei höheren Temperaturen fehlte demnach. Sie hat aber in letzter Zeit ein erneutes Interesse gewonnen im Zusammenhang mit einem neuen Verfahren zur Herstellung von kohlenstofffreiem Calciumcyanamid⁵⁾ aus Kalk und Ammoniak mit Zusatz von Kohlenoxyd. Bei dieser Reaktion tritt Kohlensäure auf und ist bei den Reaktionstemperaturen von 600 bis 800° in Berührung mit Calciumcyanamid.

Für die nachfolgend berichteten Untersuchungen ergab sich danach die Fragestellung: 1. Bei welchen Bedingungen und wie reagiert reines Calciumcyanamid mit Kohlendioxyd, 2. wie verhalten sich die Geschwindigkeiten der Reaktionen des Kohlendioxys mit Calciumcyanamid und Kohlenstoff bei Einwirkung auf ein Gemisch der beiden. Für die ersten Versuche stand kohlenstofffreies Calciumcyanamid, das nach dem erwähnten Verfahren⁶⁾ dargestellt war, zur Verfügung, so daß in der Tat eine — allerdings, wie später gezeigt wird, nur beschränkte — Trennung der beiden Reaktionen möglich war; für die Versuche zu 2 ließen sich die Ergebnisse der Versuche mit kohlenstofffreiem Calciumcyanamid auswerten, und es wurden darüber hinaus Gemische dieses Calciumcyanamids mit bekannten Kohlenstoffsorten sowie auch technischer Kalkstickstoff verwendet. Eine Variable, der Partialdruck des Kohlendioxys, wurde nicht berücksichtigt, da für sie nach den Versuchen mit Kohlendioxyd von Atmosphärendruck nur quantitative Abweichungen zu erwarten waren.

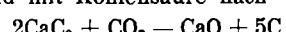
* Dr.-Ing.-Dissertation von B. Meppen, T. H. Berlin 1928.

¹⁾ Unter Mitwirkung von B. Schück, Ztschr. angew. Chem. 23, 2412 [1910].

²⁾ Ullmann, Enzyklopädie d. techn. Chem., 2. Aufl., Bd. 3, S. 20/21.

³⁾ Consortium d'Etudes pour l'Industrie de l'Azote et de ses Dérivés, 1925.

⁴⁾ Frank und Caro haben dagegen festgestellt, daß auch Calciumcarbid mit Kohlensäure nach



reagiert. (Handbuch für Acetylen v. Caro — Ludwig — Vogel, 1904, H. 19.)

⁵⁾ Ullmann, Enzyklopädie d. techn. Chem., 2. Aufl., Bd. 3, S. 15.

Methodik.

Bei der betrachteten Reaktion reagiert ein Gas mit einer festen Substanz wieder zu Gas und fester Substanz. Es erschien daher von vornherein zweckmäßig, eine strömende Versuchsanordnung zu wählen, d. h. in einem erhitzten Rohr die eingebrachte feste Substanz dem strömenden Gas auszusetzen. Durch in bestimmten Zeitabständen vorgenommene Analyse der Abgase konnte der Gang der Reaktion genau verfolgt werden, nachdem durch Verringerung des leeren Raumes und Ableitung der Reaktionsgase durch eine Capillare dafür gesorgt war, daß der jeweils festgestellte Reaktionsstand ohne Fehler durch Zeitdifferenzen seinen richtigen Bedingungen zugeordnet wurde. Angesichts der großen Reaktionsfähigkeit des Calciumcyanamids war die Kohlensäure besonders sorgfältig zu reinigen und zu trocknen, um verzerrende Nebenreaktionen auszuschließen. Zur Vermeidung von Wandreaktionen⁷⁾ wurden alle erhitzten Teile der Apparatur aus Quarz hergestellt, dessen Passivität bekannt ist; die Substanz wurde in einem Schiffchen eingeführt, um ihre Veränderungen durch gelegentliches Herausziehen des Schiffchens und direkte Beobachtung bzw. Analyse ohne Lageveränderung feststellen zu können. Einzelheiten der Versuchsanordnung können der Abb. 1 entnommen werden.

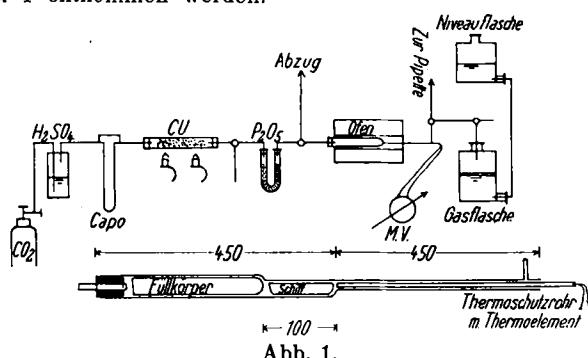
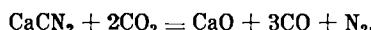


Abb. 1.

Bei Beginn eines Versuches wurde die Luft aus der Apparatur durch Kohlensäure verdrängt. Die Einwaage wurde immer konstant gehalten, desgleichen die Körnung, Schichtlänge und Dicke, um für die betrachteten Variablen möglichst unmittelbar vergleichbare Werte zu erhalten.

Variert wurden die Temperatur und die Strömungsgeschwindigkeit der Kohlensäure in einem Bereich von 100 bis 1700 cm³ stündlich. Die Versuche dauerten in der Regel je 15 min, zwischen zwei Versuchen lag ein Leerlauf von 5 min, währenddessen die Kohlensäure vor dem Ofen abgeleitet wurde.

In der Regel erstreckte sich die Gasanalyse auf Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Stickstoff. Für die Auswertung der Versuchsergebnisse erwies es sich als zweckmäßig, Stickstoff und Kohlenoxyd ins Verhältnis zu setzen, und zwar wurde Stickstoff = 1 gesetzt, auf Grund der später zu diskutierenden Gleichung:



Den Versuchen lag ursprünglich eine rein technische Fragestellung zugrunde, sie wurden erst nachträglich unter dem angegebenen allgemeinen Gesichtspunkt geordnet. Dabei zeigte sich, daß die angewandte Methodik nicht die zweckmäßigste war, insbesondere sind infolge des unvermeidlichen freien Kanals über der Substanz nur qualitative Aussagen möglich. Auch diese erscheinen uns aber einer Veröffentlichung wert.

Versuche zur Reaktion von CO₂ mit reinem CaCN₂.

Während Caros Versuche⁷⁾ mit technischem, also kohlenstoffhaltigem Kalkstickstoff ausgeführt waren,

⁶⁾ Z. B. 2CO = C + CO₂ u. a.

⁷⁾ I. c.

wurde hier versucht, durch Anwendung reiner Ausgangsstoffe Einblick in die Teilvergänge zu gewinnen. Ein Calciumcyanamid^{a)} mit 12,1% N (= 34,6% CaCN₂), das außer Calciumoxyd und Calciumcarbonat keine Verunreinigungen enthielt, wurde bei verschiedenen Temperaturen der Einwirkung von CO₂ ausgesetzt. Es zeigte sich, daß nur bei 1100° und darüber und bei Anwendung geringer CO₂-Geschwindigkeiten die Verhältnisse sehr einfach liegen.

Tabelle 1.

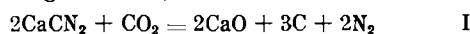
Temp. 1100°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 8,018 g weißes CaCN₂ (12,1% N).

Vers.-nummer	CO ₂ cm ³ /h	CO ₂ cm ³ /Ver-	Abgas cm ³	im Abgas cm ³			Verhältnis N ₂ : CO
				CO ₂	CO	N ₂	
67	380	95	147	0,88	—	146	1 : 0
68	350	87	165	11,5	1,98	151	1 : 0,01
69	320	80	140	—	—	140	1 : 0
70	320	80	143	0,57	—	142	1 : 0
71	320	80	140	2,8	—	137,2	1 : 0
72	320	80	137	5,75	24,0	107,0	1 : 0,2?

Temp. 1140°; Versuchsdauer 30 min; Einwaage 10,427 g w. CaCN₂ mit 24,05% N

25 | 920 | 460 | 920 | 36,2 | — | 884,0 | 1 : 0

In erster Annäherung kann — wie Spalte 6 zeigt — angenommen werden, daß die Reaktion ohne jede CO-Entwicklung verläuft, also etwa nach

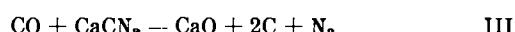


Diese Gleichung wird durch die Analysenzahlen der Tabelle 1 bestätigt, indem in der Tat stets die entwickelte Gesamtmenge Stickstoff (Spalte 7) annähernd^{b)} das Doppelte der in Reaktion getretenen Kohlensäure (Spalte 3 und 5) beträgt.

Die ersten fünf Versuche der Tabelle 1 sind fortlaufend mit derselben Substanz gemacht. Eine Betrachtung der Analysenwerte zeigt, daß die in jedem Einzelversuch entwickelte Stickstoffmenge nahezu konstant bleibt, d. h. es reagiert, unabhängig von der Menge des noch vorhandenen Calciumcyanamids, die gesamte Kohlensäure nach Gleichung I, bis das Calciumcyanamid verbraucht ist, dann erst wird die Reaktion



bei gleichzeitigem Nachlassen der N-Entwicklung durch die Abgasanalyse nachweisbar. Es ist nicht vorstellbar, daß z. B. in Versuch 71 (Tabelle 1) das nur noch in geringer Menge vorhandene Calciumcyanamid die Kohlensäure herausfängt, ohne daß die dann schon reichlich vorhandene Kohle auch nur spurenweise reagiert. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die von Rudolph^{c)} für höhere Temperaturen festgestellte Reaktion



hier bereits statthat.

^{a)} Dargestellt nach Franck-Heimann.

^{b)} Der Versuch einer Analyse des Bodenkörpers insondere auf Calciumoxydzunahme und Kohlenstoff führte zu keinen genaueren Ergebnissen als die Gasanalysen. Eine Ursache, warum das Verhältnis CO₂ : N₂ nicht genau 1 : 2 ist, konnte nicht festgestellt werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei den hohen Temperaturen bereits Fehler durch Diffusion nach außen eintreten, jedoch ist eine Nachprüfung dieser Vermutung durch die nachfolgenden Versuche bei tieferer Temperatur wegen der Nebenreaktionen ebenfalls nicht möglich.

^{c)} Ztschr. anorgan. allg. Chem. 54, 170 [1907].

Eine Bestätigung gibt die nachstehende Versuchsreihe (Tabelle 2). Das Quarzschnüffchen enthielt wieder 8,000 g weißes CaCN₂ mit 12,1% N, aber es wurden etwa 0,2 g Ruß vorgelegt (Abb. 2), über den das CO₂ streichen mußte, bevor es mit dem CaCN₂ in Berührung kam. Dadurch wurde auf das CaCN₂ in der Tat ein Gemisch von CO₂ und CO zur Einwirkung gebracht.

Tabelle 2.

Temp. 1100°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 8,000 g w. CaCN₂ mit 12,1% N (vgl. Abb. 2 u. 3).

Versuchsnummer	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	im Abgas cm ³			Verhältnis N ₂ : CO
			CO ₂	CO	N ₂	
206	480	230	6,9	—	223	1 : 0
207	480	230	7,3	1,8	220	1 : 0,0082
208	450	220	6,6	9,7	204	1 : 0,047
209	470	230	4,6	132	93	1 : 1,42

Sowie das Abgas einen größeren Gehalt an Kohlenoxyd zeigte, wurde der CO₂-Strom abgestellt und nach Erkalten das Schiffchen herausgenommen. Wie Abb. 3 zeigt, ist der vorgelegte Ruß (Abb. 2) vollständig in Reaktion getreten, gleichzeitig ist aber auf dem Calciumcyanamid an der Gasaustrittsseite Kohlenstoff in größerer Menge niedergeschlagen worden. Es reagiert also zunächst der Ruß nach Reaktion II und hierauf das entstandene Kohlen-

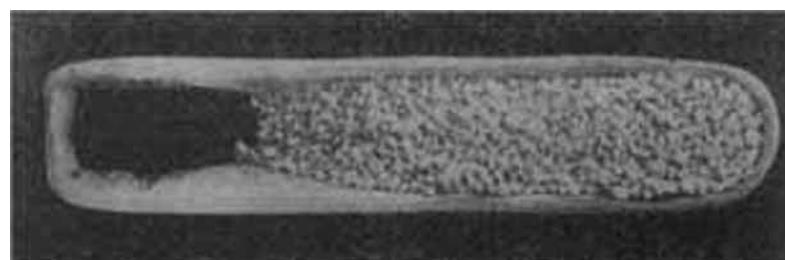


Abb. 2.

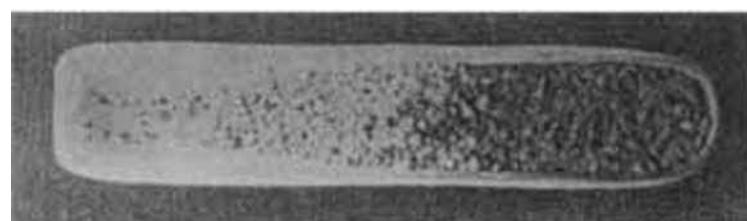


Abb. 3.

oxyd mit Calciumcyanamid nach III. Erst nachdem mehr als 80% des Calciumcyanamids reagiert haben, stellt sich im Abgas Kohlenoxyd in größerer Menge ein, und nach einiger Zeit würde der gesamte Kohlenstoff wieder nach II reagiert haben.

Als Bruttoreaktion ergibt sich demnach:

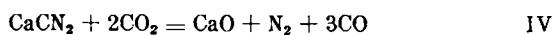


Tabelle 3.

Temp. 1100°; Versuchsdauer je 30 min; Einwaage 0,5102 g w. CaCN₂ mit 24,05% N.

Versuchsnummer	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	im Abgas cm ³		
			CO ₂	CO	N ₂
330	360	329	37	186	106
331	300	201	108	93	—
333	280	150	129	21	—
334	280	145	137	8	—
			gef. 308	ber. 312	106
					104

sowohl als I + II, wie auch als I + II + III + II. Zur experimentellen Bestätigung dieser Bruttogleichung wurde Kohlendioxyd über Calciumcyanamid geleitet, bis das Reaktionsgas weder Stickstoff noch Kohlenoxyd enthielt. Der Reaktionsablauf und die Bilanz sind aus Tabelle 3 ersichtlich.

Vergleich der Reaktionen des Kohlendioxyds mit Calciumcyanamid und Kohlenstoff aus Reaktion I.

Bei den Versuchen der Tabellen 1 und 2 sind die angewandten Kohlendioxydgeschwindigkeiten relativ klein; werden sie größer gewählt, so tritt im Abgas Kohlenoxyd auf, und zwar um so mehr, je mehr Kohlensäure zutrifft und je mehr Calciumcyanamid bereits reagiert hat.

Tabelle 4.

Temp. 1100°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 8,093 g w. CaCN₂ (30% N).

Versuchsnummer	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	im Abgas cm ³			Verhältnis N ₂ : CO
			CO ₂	CO	N ₂	
73	930	465	0,93	5,6	459	1 : 0,012
74	880	460	1,84	13,8	445	1 : 0,031
75	960	480	—	30,8	450	1 : 0,068
76	920	420	5,8	140	316	1 : 0,44
77	900	455	6,4	276	173	1 : 1,59
78	890	450	9,0	364	121	1 : 3,00
79	870	440	13,2	400	26,4	1 : 15,1

Temp. 1100°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 8,018 g w. CaCN₂ (30% N).

Versuchsnummer	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	im Abgas cm ³			Verhältnis N ₂ : CO
			CO ₂	CO	N ₂	
61	1460	690	4,15	85,5	600	1 : 0,14
62	1480	750	9,0	165	568	1 : 0,29
63	1460	680	27,2	340	312	1 : 1,09
64	1410	660	41,0	430	190	1 : 2,26
65	1390	660	39,6	495	125	1 : 3,96
66	1390	650	54,6	520	71,5	1 : 7,27

In der Versuchsreihe 73 bis 79 ist der Kohlensäuregehalt des Abgases von der gleichen Größenordnung wie in der Versuchsreihe der Tabelle 1, die Kohlensäure verbrauchenden Reaktionen I und II verlaufen also bei der Kohlensäuregeschwindigkeit von 900 cm³/h ebenfalls nahezu vollständig wie bei der von 380 cm³/h. Dagegen tritt bei der größeren Geschwindigkeit vom ersten Versuch an Kohlenoxyd im Abgas auf, und sein Anteil nimmt mit abnehmender Menge Calciumcyanamid im Bodenkörper langsam zu. Dieses ist nur so zu deuten, daß die Kohlenoxyd verbrauchende Reaktion III hinter der Kohlenoxyd liefernden Reaktion II zurückbleibt. Das gleiche ergibt sich aus der Versuchsreihe 61 bis 66. Auch bei der Kohlensäuregeschwindigkeit von 1400 cm³/h verlaufen die Reaktionen I und II annähernd mit unveränderter Vollständigkeit, während wachsende Mengen Kohlenoxyd im Abgas erscheinen und eine zunehmende Differenz der Umsetzungen nach II und III offenbaren.

Aus der Tatsache, daß das Kohlenoxyd sofort, d. h. schon beim ersten Versuch einer Versuchsreihe, auftritt und dann nur langsam ansteigt, ergibt sich, daß bei der betrachteten Temperatur von 1100° die Reaktion III langsamer verläuft als die Reaktion II — natürlich bei den gegebenen stöchiometrischen Kopplungen von I, II und III —, jedoch nicht viel langsamer, da das Verhältnis Stickstoff zu Kohlenoxyd nur langsam ansteigt, solange Calciumcyanamid im Bodenkörper in ausreichender Menge vorhanden ist. Ferner ist die Reaktion III auch langsamer als die Reaktion I, da die Kohlenoxydentwicklung auch an diese gekoppelt ist. Eine Aussage über das Verhältnis der Reaktionen I und II zueinander ist aus den vorstehenden Versuchen nicht möglich, hingegen kann man aus der Nacherreichung des Verhältnisses 1 : 3 für Stick-

stoff : Kohlenoxyd folgern, daß die Reaktion II langsamer verläuft als die Reaktionen I und III zusammen.

Bei 1100° ergibt sich also zusammengefaßt:

Reaktion I schneller als Reaktion III,

Reaktion II schneller als Reaktion III,

Reaktion I + Reaktion III schneller als Reaktion II.

Die Einwirkung von Kohlendioxyd auf Calciumcyanamid bei Temperaturen unterhalb 1100°.

Bei tieferen Temperaturen als 1100° liegen die Verhältnisse wesentlich anders. Zunächst seien die Versuchsreihen zusammengestellt:

Tabelle 5.

Temp. 1000°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 8,095 g w. CaCN₂ (12,1% N).

Versuchsnummer	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	Gesamtgas cm ³			Verhältnis N ₂ : CO
			CO ₂	CO	N ₂	
80	1850	580	87	360	133	1 : 2,8
81	1400	600	96	374	129	1 : 2,9
82	1350	555	92	346	116	1 : 2,98
83	1400	580	116	348	116	1 : 3,0
84	1390	560	120	328	112	1 : 2,92
85	1370	510	144	274	92	1 : 2,98
86	1370	460	189	202	69	1 : 2,94
87	1390	395	268	92,5	31,6	1 : 2,92
88	1390	350	340	7,7	2,8	1 : 2,74

Temp. 1000°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 4,008 g w. CaCN₂ (12,1% N).

Versuchsnummer	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	Gesamtgas cm ³			Verhältnis N ₂ : CO
			CO ₂	CO	N ₂	
112	1865	560	146	302	112	1 : 2,70
113	1400	560	148	308	103	1 : 2,98
114	1410	550	171	284	97	1 : 2,94

Temp. 1000°; Versuchsdauer je 15 min; veränderte Strömungsgeschwindigkeit der CO₂; Einwaage 8,004 g w. CaCN₂ (12,1% N).

Versuchsnummer	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	Gesamtgas cm ³			Verhältnis N ₂ : CO
			CO ₂	CO	N ₂	
89	940	450	37,8	298	112	1 : 2,66
90	940	450	42,5	306	103	1 : 2,98
91	670	310	28,0	208	74	1 : 2,80
92	670	320	28,8	218	73	1 : 2,98
93	670	320	28,8	220	73	1 : 3,02

Temp. 1000°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 7,998 g w. CaCN₂ (12,1% N).

Versuchsnummer	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	Gesamtgas cm ³			Verhältnis N ₂ : CO
			CO ₂	CO	N ₂	
94	400	189	6,4	93,5	87	1 : 1,08
95	395	184	7,7	127	49,6	1 : 2,56
96	380	188	7,5	133	47,7	1 : 2,78
97	380	175	9,5	123	43,8	1 : 2,80
98	410	205	16,8	136	48,0	1 : 2,84
99	410	190	16,0	123	45,6	1 : 2,80
100	430	204	15,8	139	49,0	1 : 2,84
101	415	196	11,8	137	47,0	1 : 2,86

Temp. 1000°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 8,002 g w. CaCN₂ (12,1% N).

Versuchsnummer	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	Gesamtgas cm ³			Verhältnis N ₂ : CO
			CO ₂	CO	N ₂	
107	230	124	3,7	58,5	62	1 : 0,94
108	220	105	2	64	39	1 : 1,64
109	220	106	2	76	28	1 : 2,72
110	220	90	1,2	59,8	29	1 : 2,06
111	220	101	2	71,0	28	1 : 2,54

Auffallend ist vor allem das Auftreten relativ großer Mengen Kohlenoxyd im Abgas aller Versuche, auch der mit sehr kleinen Kohlensäuregeschwindigkeiten wie auch der ersten einer jeden Reihe. Die Reaktion III tritt hier also weitgehend zurück und kann in erster Annäherung vernachlässigt werden. Es bleiben dann nur noch die Reaktionen I und II, so daß nunmehr eine Aussage über ihr Verhältnis zueinander aus den Ergebnissen der Gasanalyse möglich wird.

In allen fünf Versuchsreihen wird nach Ablauf einer gewissen Zeit — innerhalb der Versuchsgenauigkeit konstant — die dreifache Menge des gleichzeitig freigesetzten Stickstoffs an Kohlenoxyd entwickelt, und zwar bei allen Kohlensäuregeschwindigkeiten und über ein langes Zeitintervall hin. Diese Beobachtung ist am ein-

fachsten dadurch zu erklären, daß der nach Reaktion I gebildete freie Kohlenstoff von weiterer Kohlensäure sofort wieder nach Reaktion II oxydiert wird, d. h. daß bei der betrachteten Temperatur von 1000° die Reaktion II schneller verläuft als die Reaktion I.

Vergleicht man die N₂:CO-Verhältnisse der letzten drei Versuchsreihen der Tabelle 5, so zeigt sich mit verringrigerter Kohlendioxydgeschwindigkeit eine geringe aber merkliche Abnahme des Kohlenoxyds, die wie folgt zu erklären ist. Bei der hohen Kohlendioxydgeschwindigkeit ist reichlich Kohlendioxyd vorhanden, um die geringen Mengen Kohlenstoff, die durch eine schwache Reaktion nach III abgeschieden werden, sofort wieder zu Kohlenoxyd umzusetzen, so daß im Endeffekt praktisch das Verhältnis 1:3 doch erreicht wird. Bei geringerer Kohlendioxydgeschwindigkeit ist dieser Kohlendioxydüberschuß nicht vorhanden¹¹⁾. Es kann sich viel mehr elementarer Kohlenstoff der Reaktion entziehen. Ginge dieses auf Kosten der Reaktion II mit Kohlenstoff aus I, so müßte, da die erste Reaktionszone an Stickstoff verarmt, das N₂:CO-Verhältnis langsam auf den Wert 3 und evtl. darüber anwachsen. Die Konstanz auch des gegenüber 3 verkleinerten Wertes über ein längeres Zeitintervall beweist, daß der Kohlenstoff nicht in den ersten Reaktionszonen reaktionslos bleibt, und es folgt, daß er nur durch eine Reaktion nach III weiter an der Gasaustrittsseite abgelagert wird.

Für die Richtigkeit dieser Erklärung spricht, daß bei den Versuchsreihen bei tieferen Temperaturen eine derartige Abnahme des N₂:CO-Verhältnisses mit fallender Kohlensäuregeschwindigkeit nicht beobachtet wird; dort tritt die Reaktion III überhaupt nicht mehr ein.

Ungeklärt ist die „Anlaufzeit“, in der das Verhältnis 1:3 noch nicht erreicht wird. Wir nehmen an, daß bei der Unterschreitung einer bestimmten räumlichen Häufigkeit der freie Kohlenstoff sich der Reaktion mit der Kohlensäure entziehen kann, womit übereinstimmt, daß diese „Anlaufzeit“ bei kleinen Kohlensäuregeschwindigkeiten länger ist als bei größeren.

Bei 900°, 800° und 700° liegen die Verhältnisse ganz analog, wie die folgenden Versuchstabellen zeigen:

Tabelle 6.

Temp. 900°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 7,952 g w. CaCN₂ (12,1% N).

Versuchsnummer	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	Gesamtgas cm ³			Verhältnis N ₂ : CO
			CO ₂	CO	N ₂	
115	1060	395	125	167	73	1 : 2,28
116	1060	370	145	166	59,2	1 : 2,80
117	1060	360	148	159	54,0	1 : 2,94
118	1060	360	148	159	54,0	1 : 2,94
119	1060	355	142	157	53,2	1 : 2,96
120	1060	355	149	154	51,6	1 : 2,98
121	1060	355	150	153	51,6	1 : 2,96
122	1060	355	150	154	51,5	1 : 2,98

Temp. 900°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 8,007 g w. CaCN₂ (12,1% N).

Versuchsnummer	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	Gesamtgas cm ³			Verhältnis N ₂ : CO
			CO ₂	CO	N ₂	
123	600	235	56,2	110	68	1 : 1,62
124	580	215	62,0	110	42,0	1 : 2,62
125	570	210	59,6	111	39,4	1 : 2,82
126	560	205	65,0	104	36,0	1 : 2,88
127	550	200	58,4	106	36,0	1 : 2,94
128	530	195	57,0	103	34,3	1 : 3,00
129	520	190	55,5	101	33,8	1 : 2,98
130	520	190	55,5	101	33,8	1 : 2,98

¹¹⁾ Zumal sich eine Absorption des CO₂ durch vorhandenes CaO im Sinne einer weiteren Verringerung der CO₂-Geschwindigkeit auswirkt.

Temp. 900°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 8,009 g w. CaCN₂ (12,1% N).

131	290	95	8	41,0	46,0	1 : 0,89
132	270	99	16,2	52,8	30,0	1 : 1,76
133	250	91	19	51,0	21,0	1 : 2,42
134	250	92	21,0	51,6	19,4	1 : 2,66
135	240	89	21,0	49,4	18,6	1 : 2,66
136	260	90	21,0	50,4	18,6	1 : 2,70
137	320	114	29,6	62,6	21,6	1 : 2,90
138	320	115	30,0	63,2	21,8	1 : 2,90

Tabelle 7.

Temp. 800°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 8,006 g w. CaCN₂ (12,1% N).

Versuchsnummer	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	Gesamtgas cm ³			reduziert*) N ₂ in cm ³	Verhältnis N ₂ : CO
			CO ₂	CO	N ₂		
145	750	80	33,2	23,6	22,8	20,9	1 : 1,09
146	770	60	27,2	21,6	11,3	9,4	1 : 2,3
147	830	100	68,0	20,0	12,0	10,0	1 : 2,0
148	830	140	93,0	24,2	13,4	11,4	1 : 3,0
149	830	170	119	37,4	13,6	11,6	1 : 3,22
150	830	180	126	39,6	14,4	12,4	1 : 3,24
151	830	200	148	38,0	14,0	12,0	1 : 3,16
152	830	200	140	44,0	16,0	14,0	1 : 3,14

Temp. 800°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 8,097 g w. CaCN₂ (12,1% N).

159	800	150	66	24	60,0	59,2	1 : 0,40
160	300	75	36	16,5	22,5	21,7	1 : 0,76
161	300	70	35	19,6	15,4	14,6	1 : 1,34
162	300	55	28,6	17,6	8,8	8,0	1 : 2,20
163	300	32	32	12	5	4,2	1 : 2,86
164	280	55	30,8	17,6	6,6	5,9	1 : 2,98
165	280	75	42,6	23,4	9	8,3	1 : 2,82
166	280	80	36,8	25,6	9,6	8,9	1 : 2,88

Tabelle 8.

Temp. 700°; Versuchsdauer verschieden; Einwaage 8,007 g w. CaCN₂ (12,1% N).

Versuchsnummer	Dauer min	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	Gesamtgas cm ³			reduziert*) N ₂ in cm ³	Verhältnis N ₂ : CO
				CO ₂	CO	N ₂		
179	30**)	610	33	2	4	27	25,5	1 : 0,15
180	30	600	80	46,4	11,2	22,4	20,9	1 : 0,54
181	15	600	80	68,8	6,7	4,5	3	1 : 2,24
182	15	600	100	92,0	5	3	1,5	1 : 3,34
183	15	600	115	104	6,9	4,6	2,1	1 : 3,28
184	15	600	115	106	5,75	3,46	1,96	1 : 2,94
185	15	600	120	111	6,0	3,6	2,10	1 : 2,86

Temp. 700°; Versuchsdauer verschieden; Einwaage 8,004 g w. CaCN₂ (12,1% N).

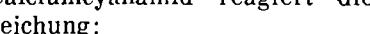
186	30**)	810	53	2,16	3,24	47,6	46,8	1 : 0,0682
187	60	310	27	3	3	21	20,2	1 : 0,148
188	30	310	65	35	11,7	18,2	17,4	1 : 0,67
189	30	320	80	70,4	6,4	3,2	2,4	1 : 2,66
190	15	320	60	51,6	6,0	2,4	1,6	1 : 3,74
191	15	310	60	52,8	4,8	2,4	1,6	1 : 3,00
192	15	310	60	52,8	4,8	2,4	1,6	1 : 3,00

*) Da hier die Stickstoffzahlen schon relativ gering sind, ergibt der aus dem Kohlendioxyd stammende N schon einen merkbaren Fehler. Infolgedessen wurden die N₂-Zahlen um diesen N reduziert.

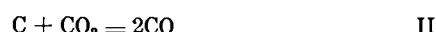
**) Hier mußten die Versuche oft länger als 15 min dauern, da durch die Absorption der Kohlensäure das Abgas für eine genaue Analyse zu gering wurde.

Zusammenfassung der Versuche mit reinem Calciumcyanamid als Ausgangssubstanz.

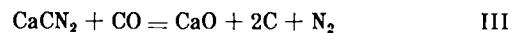
Bei der Einwirkung von Kohlensäure auf kohlenstofffreies Calciumcyanamid reagiert dieses zunächst nach der Gleichung:



Schon nach kurzer Zeit liegt also wieder ein Gemisch von Calciumcyanamid und Kohlenstoff vor, und dieser reagiert dann nach



so daß die Abgase kohlenoxydhaltig sind. Bei hohen Temperaturen (über 1000°) und längeren Berührungszeiten enthält das Abgas neben wenig überschüssiger Kohlensäure nur Stickstoff, da das Kohlenoxyd aus der Reaktion II seinerseits mit Calciumcyanamid reagiert:



Etwa ab 1000° nach unten tritt diese Reaktion jedoch vollständig zurück; die Reaktionen I und II ergeben dann die Bruttogleichung



Es wurde festgestellt, daß bei 1100° die Reaktion III langsamer verläuft als jede der Reaktionen I und II, daß aber die Kohlenstoffbeseitigung nach II langsamer ist als die Kohlenstoffabscheidung nach I und III zusammen. Im Temperaturgebiet von 1000 bis 600° tritt die Reaktion III vollkommen zurück, nur bei 1000° ist sie noch nachweisbar. In diesem Temperaturgebiet verläuft die Reaktion II schneller als I. Wahrscheinlich ist dieses auch bei 1100° der Fall, worüber die hier berichteten Versuche jedoch keinen Aufschluß geben. Unterhalb 600° hört jede Reaktion auf.

An diesen Ergebnissen ist zu beachten, daß der Kohlenstoff unter den Reaktionsbedingungen entstand, also in besonders reaktionsfähiger Form vorlag und im Augenblick des Entstehens weiter reagieren konnte. Um zu klären, ob die Geschwindigkeitsbevorzugung der Reaktion II ermöglicht, aus Gemischen von Calciumcyanamid mit viel Kohlenstoff diesen zu entfernen, wurden die nachfolgenden Versuche ausgeführt.

Versuche mit Gemischen von Calciumcyanamid und Ruß.

Für die Untersuchung von Calciumcyanamid mit Kohlenstoffgemischen wurde eine leicht reagierende Modifikation des letztgenannten gewählt, und zwar in einer Menge von 10%, die dem Kohlenstoffgehalt des technischen Kalkstickstoffs nahekommt.

Tabelle 9.

Temp. 1000°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 8,016 g w. CaCN₂ (12% N) + 0,793 g Ruß.

Versuchsnummer	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	im Abgas cm ³			Verhältnis N ₂ : CO
			CO ₂	CO	N ₂	
217	1540	760	7,6	532	220	1 : 2,42
218	1540	750	7,5	600	142	1 : 4,22
219	1540	760	16,2	645	99	1 : 6,52
220	1540	760	21,8	669	68,3	1 : 9,80
221	1540	710	42,6	617	51,2	1 : 12,05
222	1600	740	59,2	644	37,0	1 : 17,40

Die Versuchsreihe zeigt, daß zunächst (erste halbe Stunde) weniger Kohlenoxyd entwickelt wird, als dem frei gesetzten Stickstoff entspräche, nach ½ stündiger Kohlensäurebehandlung sind 55,7% des Stickstoffs verloren, aber nur 12,4% des zugefügten Kohlenstoffs beseitigt. Noch deutlicher werden die Verhältnisse aus der weiter oben folgenden Versuchsreihe (Tab. 10).

Das hier angewandte 21,4% N enthaltende Calciumcyanamid reagierte träge, daher und wegen der größeren vorhandenen Gesamtstickstoffmenge im Bodenkörper ist die Stickstoffentwicklung beinahe konstant. Die Kohlenoxydentwicklung übertrifft hier die dem Stickstoff entsprechende Menge stets aber nur wenig und ist auch in erster Annäherung konstant. Entsprechend

Tabelle 10.

Temp. 1000°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 7,995 g w. CaCN₂ (21,42% N) + 0,801 g Ruß.

Versuchsnummer	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	Gesamtgas cm ³			Verhältnis N ₂ : CO
			CO ₂	CO	N ₂	
314	1620	820	19,7	623	177	1 : 3,52
315	1620	800	28,8	619	152	1 : 4,07
316	1660	800	27,2	623	149	1 : 4,18
317	1680	800	33,6	626	139	1 : 4,50
318	1680	800	35,2	638	134	1 : 4,76
319	1700	800	48,0	640	112	1 : 5,72

ändert sich das Verhältnis N₂ : CO nur wenig. Bei genauerem Vergleich der Zahlen ergibt sich, daß der zugefügte Ruß zunächst weniger reagiert, später mehr in dem Maße, wie Kohlensäure durch die abnehmende Reaktion mit dem Calciumcyanamid verfügbar wird; diese verläuft also bevorzugt und ziemlich unabhängig vom anwesenden Ruß, also wohl unter Entwicklung von Stickstoff und Kohlenoxyd im Verhältnis 1 : 3 (vgl. Tabelle 5).

Die nachstehende Tabelle gibt die Versuche bei tieferen Temperaturen wieder.

Tabelle 11.

Temp. 900°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 8,008 g w. CaCN₂ mit 12,1% N + 0,811 g Ruß.

Versuchsnummer	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	Gesamtgas cm ³			Verhältnis N ₂ : CO
			CO ₂	CO	N ₂	
223	1120	550	11	402	138	1 : 2,9
224	1120	570	11,4	467	91,2	1 : 5,12
225	1120	550	27,6	446	77,0	1 : 5,78
226	1120	550	18,7	459	72,6	1 : 6,32
227	1120	530	28,6	435	65,6	1 : 6,64
228	1120	510	47,9	405	57,2	1 : 7,08
229	1130	500	66,0	384	50,0	1 : 7,68
230	1140	490	88,2	358	43,2	1 : 8,30

Temp. 800°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 8,007 g w. CaCN₂ (12,1% N) + 0,772 g Ruß.

Versuchsnummer	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	Gesamtgas cm ³			Verhältnis N ₂ : CO
			CO ₂	CO	N ₂	
231	1100	410	181	185	45,2	1 : 4,10
232	1100	280	112	140	28,0	1 : 5,00
233	1100	300	132	139	28,8	1 : 4,83
234	1100	330	147	152	31,0	1 : 4,91
235	1200	340	153	156	30,6	1 : 5,10
236	1200	360	168	159	30,0	1 : 5,30
237	1200	390	183	175	31,2	1 : 5,62

Insbesondere aus der letzten Versuchsreihe bei 800°, bei der auch die Reaktion des Rußes schwächer und daher mit der Zeit weniger veränderlich wird, geht hervor, daß neben einer ziemlich konstanten Kohlenoxydentwicklung durch Einwirkung der Kohlensäure auf den zugefügten Ruß die Calciumcyanamid-Kohlensäure-Reaktion verläuft, als sei der Ruß nicht vorhanden.

Aber auch bei den tiefen Temperaturen ist, wie es sich bei den höheren in verstärktem Maße zeigte, die Reaktion der Kohlensäure mit dem Calciumcyanamid gegenüber der mit dem freien Kohlenstoff bevorzugt, auch wenn diese in einer so reaktionsfähigen Form vorliegt, wie sie Ruß darstellt.

Die Unmöglichkeit einer technischen Entkohlung des Kalkstickstoffs aus der Carbidazotierung durch Behandlung mit Kohlensäure war damit eigentlich erwiesen, jedoch veranlaßte die überraschende Beobachtung, daß der Ruß die Reaktion der Kohlensäure mit Calciumcyanamid ausgesprochen katalysiert, zu weiteren Versuchen mit technischem Kalkstickstoff. Diese katalytische Wirkung des Rußes ergibt sich aus dem Vergleich der nachstehenden Versuchsreihe mit der Tabelle 10.

Tabelle 12.

Temp. 1000°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 7,997 g w. CaCN₂ (21,42% N).

Versuchsnummer	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	Gesamtgas cm ³			Verhältnis N ₂ : CO
			CO ₂	CO	N ₂	
307	1450	530	224	231	74,2	1 : 3,12
308	1440	530	248	216	68,9	1 : 3,14
309	1520	510	256	191	64,3	1 : 3,02
310	1520	510	256	191	64,3	1 : 3,02
311	1480	490	254	176	58,7	1 : 3,00
312	1480	480	264	161	54,7	1 : 2,94
313	1480	480	264	162	53,7	1 : 3,02

Die Stickstoffentwicklung nimmt durch die Gegenwart des Rußes bei sonst gleichen Bedingungen um 140 bis 110% des ursprünglichen Wertes zu. Es blieb daher die Möglichkeit, daß eine andere Kohlenstoffmodifikation sich ganz anders verhalten würde als Ruß.

Versuche mit technischem Kalkstickstoff.

Bei 1100° liegen die Verhältnisse wieder sehr einfach. Solange noch Calciumcyanamid im Bodenkörper ausreichend vorhanden ist, wird alles Kohlenoxyd, auch das etwa aus Carbid entwickelte, so gut wie restlos nach Reaktion III (vgl. S. 730) umgesetzt, und erst, nachdem der Bodenkörper stickstoffarm geworden ist, setzt eine starke Kohlenoxydentwicklung ein, da bei der hohen Reaktionstemperatur der Graphitkohlenstoff des Kalkstickstoffs mit allem verfügbaren Kohlendioxyd heftig reagiert.

Tabelle 13.

Temp. 1100°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 8,001 g Kalkstickstoff mit 22,89% N, 12,65% C.

Versuchsnummer	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	Gesamtgas cm ³			Verhältnis N ₂ : CO
			CO ₂	CO	N ₂	
238	1580	720	7,2	14,4	698	1 : 0,014
239	1530	720	7,2	86,4	627	1 : 0,137
240	1530	730	11,7	577	141	1 : 4,12
241	1530	760	15,2	730	15,2	1 : 48,1
242	1530	750	15,0	728	7,5	1 : 97,2
243	1530	750	18,0	730	3,0	1 : 242,6
244	1530	740	16,3	722	1,48	1 : 488,0

Bei 1000° ergab die Einwirkung von Kohlensäure auf technischen Kalkstickstoff merkwürdigerweise daselbe Bild wie bei 1100°, während die Calciumcyanamid-Ruß-Mischung beinahe den gleichen Typus aufwies wie die Reaktion mit kohlenstofffreiem Calciumcyanamid.

Tabelle 14.

Temp. 1000°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 7,987 g Kalkstickstoff mit 22,89% N, 12,65% C.

Versuchsnummer	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	Gesamtgas cm ³			Verhältnis N ₂ : CO
			CO ₂	CO	N ₂	
245	1500	740	7,4	318	88	1 : 0,65
246	1500	750	15,0	540	195	1 : 2,27
247	1500	750	15,0	585	150	1 : 3,90
248	1500	740	29,6	585	126	1 : 4,64
249	1500	730	29,2	606	95	1 : 6,38
250	1500	740	29,6	636	74	1 : 8,61
251	1500	725	36,2	631	58	1 : 10,9

Temp. 1000°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 8,005 g Kalkstickstoff mit 22,89% N, 12,65% C.

Versuchsnummer	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	Gesamtgas cm ³			Verhältnis N ₂ : CO
			CO ₂	CO	N ₂	
252	880	180	0,72	0,72	179	1 : 0,004
253	380	180	0,72	6,48	172	1 : 0,037
254	400	200	0,8	38,4	161	1 : 0,23
255	400	200	0,8	118	81,2	1 : 1,45
256	400	200	—	140	60,0	1 : 2,34
257	400	200	0,8	145	52,0	1 : 2,78
258	400	200	2	134	64,0	1 : 2,08
259	400	200	2	136	62,0	1 : 2,20
260	400	200	2	138	60,0	1 : 2,30

Die erste Versuchsreihe der Tabelle 14 hat einen gleichen, wenn auch flacheren Anstieg des N₂ : CO-Verhältnisses wie die der Tabelle 13 ohne Haltepunkt bei 1 : 3, und zwar wird dieser Wert auch erst dann überschritten, wenn die N-Entwicklung auf den Bodenkörper verstärkt nachzulassen beginnt. Es folgt hieraus in gleicher Weise wie oben dargelegt, daß hier die Reaktion III (vgl. S. 730) stattfindet. In der Tat ergibt die zweite Versuchsreihe der Tabelle 14 die Bestätigung. Die entwickelten Kohlenoxydmengen sind durchweg geringer als die der ersten Versuchsreihe, so daß anfänglich also mit dem unverbrauchten Bodenkörper die Beziehungszeit zur praktisch vollständigen Umsetzung des Kohlenoxyds durch die Reaktion III genügt. Weiter ist in dieser Versuchsreihe auch die Stickstoffentwicklung geringer, so daß sie nach eingetreterner Reaktion besonders begünstigter Anteile infolge der geringen Veränderungen der Gesamtmenge über ein längeres Zeitintervall konstant wird. Die Tatsache, daß auch die Kohlenoxydentwicklung konstant wird, ist nur so zu erklären, daß der Graphit mit der Kohlensäure fast gar nicht zur Reaktion kommt, das Calciumcyanamid zunächst nach I reagiert, der dadurch entstehende reaktionsfähige Kohlenstoff nach II, so daß sich IV ergäbe, wenn nicht bis zu einem gewissen Grade — und zwar wegen der geringen Veränderungen im Bodenkörper auch konstant — Kohlenoxyd nach III reagierte. Auch hier ist die Abweichung des N₂ : CO-Verhältnisses von 1 : 3 ein Ausdruck für das Ausmaß der Reaktion III.

Die Feststellung, daß Kohlensäure in der zweiten Versuchsreihe der Tabelle 14 nicht merklich mit dem Graphitkohlenstoff reagiert, bedeutet nur, daß bei nicht sehr großen Kohlensäuregeschwindigkeiten wegen der Bevorzugung der Reaktion I und bis zu einem gewissen Grade auch II keine Kohlensäure verfügbar ist. Bei sehr großen Kohlensäuregeschwindigkeiten reagiert der Graphitkohlenstoff sehr wohl, auch bei tieferen Temperaturen, z. B. bei 900°, und zwar sind die Überschüsse der Kohlenoxyd-Verhältniszahlen über 3 der Ausdruck dafür.

Tabelle 15.
Temp. 900°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 8,000 g Kalkstickstoff mit 22,89% N, 12,65% C.

Versuchsnummer	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	Gesamtgas cm ³			Verhältnis N ₂ : CO
			CO ₂	CO	N ₂	
261	1120	550	11	368	171	1 : 2,16
262	1250	580	52,2	406	122	1 : 3,32
263	1250	520	54,0	358	107	1 : 3,34
264	1250	530	69,0	356	106	1 : 3,36
265	1250	530	74,3	350	106	1 : 3,30
266	1250	520	62,6	354	104	1 : 3,40
267	1250	520	62,4	358	98,8	1 : 3,62

Dagegen ist hier eine Reaktion III nicht mehr nachweisbar. Bei 800° und darunter reagiert auch der Graphitkohlenstoff nicht mehr¹²⁾ und die Versuchszahlen stimmen grundsätzlich mit denen vom kohlenstofffreien Calciumcyanamid überein.

Bei 600° übertrafen die Versuchsfehler die zu beobachtenden Zahlenverhältnisse. Überraschenderweise reagierte das Calciumcyanamid des technischen Kalkstickstoffs im Gegensatz zum kohlenstofffreien Calciumcyanamid und seinen Mischungen mit Ruß auch noch bei 500° merklich. Die Ursache dieser Reaktion bei so tiefer Temperatur liegt sicher in einer katalytischen Wirkung

¹²⁾ Durch Behandlung von technischem Kalkstickstoff mit Salzsäure wurde der Kohlenstoff isoliert und an ihm festgestellt, daß die Reaktion mit Kohlensäure bei 800° gerade bemerkbar wird.

Tabelle 16.

Temp. 800°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 8,003 g
Kalkstickstoff mit 22,89% N, 12,65% C.

Versuchsnummer	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	Gesamtgas cm ³			reduziert N ₂ in cm ³	Verhältn. N ₂ : CO
			CO ₂	CO	N ₂		
275	1120	445	49	284	111		1 : 2,56
276	1090	400	72	246	82,4		1 : 3,00
277	1090	370	81,4	214	74,0		1 : 2,90
278	1090	400	91,0	228	76,0		1 : 3,00
279	1080	330	79,2	188	62,6		1 : 3,00
280	1080	330	82,5	188	59,4		1 : 3,16

Temp. 700°; Versuchsdauer je 15 min; Einwaage 8,000 g
Kalkstickstoff mit 22,89% N, 12,65% C.

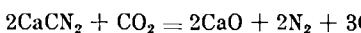
Versuchsnummer	CO ₂ cm ³ /h	Abgas cm ³	Gesamtgas cm ³			reduziert N ₂ in cm ³	Verhältn. N ₂ : CO
			CO ₂	CO	N ₂		
281	820	200	141	46	20,2	18,2	1 : 2,52
282	820	210	164	34	12,2	10,2	1 : 3,34
283	820	210	170	29	10,9	8,9	1 : 3,26
284	800	210	170	29	10,9	8,9	1 : 3,26
285	800	210	178	21,4	10,1	8,1	1 : 2,64
286	800	210	181	19,7	8,82	6,82	1 : 2,88
287	800	210	187	15,7	7,35	5,35	1 : 2,94
288	820	69	19	35	15	14,2	1 : 2,32
289	320	85	52	24	9,0	8,2	1 : 2,92
290	320	88	49	29	10,0	9,2	1 : 3,16
291	320	85	49	26,2	9,8	9,0	1 : 2,92
292	320	85	59	19,0	7,0	6,2	1 : 3,06
293	320	89	60	21,6	8,0	7,2	1 : 2,92
294	320	84	61	16,6	6,4	5,6	1 : 2,96

der natürlichen Verunreinigung des Kalkstickstoffs. Durch einen Stichversuch konnte z. B. festgestellt werden, daß Eisen ein sehr guter Katalysator der Reaktion des Calciumcyanamids mit Kohlensäure ist, ohne jedoch, daß dabei eine Veränderung des N₂ : CO-Verhältnisses eintritt.

So ergeben auch die Versuche mit technischem Kalkstickstoff, daß die Reaktion der Kohlensäure mit Calciumcyanamid gegenüber den mit allen in Betracht kommenden Beimengungen an Kohlenstoff außerordentlich bevorzugt ist.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Einwirkung von Kohlendioxyd auf Calciumcyanamid untersucht und in Bestätigung des Befundes von N. Caro festgestellt, daß bei Temperaturen von 500—1100° eine Reaktion nach der Gleichung verläuft.



I

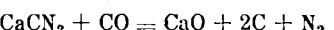
2. Es wurde weiter festgestellt, daß der frei werdende Kohlenstoff ebenfalls mit Kohlendioxyd reagiert, und zwar meist vollständig nach der Gleichung



II

Dagegen reagiert Ruß wie auch der Kohlenstoff des technischen Kalkstickstoffs mit Kohlendioxyd nur in dem Maße, wie nach Ablauf der Reaktion I Kohlendioxyd verfügbar ist; die Reaktion I ist stets bevorzugt.

3. Es wurde indirekt festgestellt, daß Calciumcyanamid und Kohlenoxyd, wie Rudolph für höhere Temperaturen gefunden hat, bis unter 1000° herab nach



III

reagiert.

4. Aus den vorliegenden Ergebnissen folgt, daß Kohlenstoff aus seinen Gemischen mit Calciumcyanamid nicht durch Behandlung mit Kohlendioxyd entfernt werden kann, ohne daß gleichzeitig das Calciumcyanamid unter Stickstoffabgabe in Calciumoxyd übergeht.

[A. 69.]

Über das Sauerstofferzeugungs-Verfahren eines neuen „chemischen“ Gasschutzgerätes.

Von Dr.-Ing. ALBERT HLOCH, Berlin.

(Eingeg. 27. Mai 1930.)

„Chemische“ Sauerstoff-Gasschutzgeräte, auch Isolier- oder Kreislaufgeräte genannt, erzeugen für den in einer von der Außenluft abgeschlossenen, künstlich geschaffenen Atmosphäre atmenden Geräteträger Sauerstoff mit Hilfe chemischer Reaktionen, die im Gerät während des Gebrauchs ablaufen. Auf diese Weise versucht man, die bisherige Verwendung des in Hochdruckflaschen auf 150 at komprimierten Sauerstoffs sowie der hierdurch erforderlichen Hochdruckleitungen und Druckminderventile, die die Sauerstoff-Gasschutzgeräte zu schweren und empfindlichen Apparaten machen, zu umgehen. Durch Vermeidung der Preßsauerstoffverwendung würde man nicht nur eine sehr wesentliche Gewichtsverminderung des Gerätes erzielen, sondern auch der Sorge um den Ersatz der geleerten Sauerstoffflaschen, die besonders für manche Gegenden und Zwecke, z. B. militärische, die Verwendung von Isoliergeräten erschwert, entbunden sein. Bei dem beschränkten Schutzbereich, den die seit dem Kriege unter der Bezeichnung „Gasmaske“ allgemein bekannt gewordenen Filtergeräte aufweisen, ist eine Vereinfachung der vollkommenen Schutz gewährenden Isoliergeräte von praktischem Interesse.

Die bisher in den Handel gebrachten „chemischen“ Sauerstoff-Gasschutzgeräte entsprachen aber nicht den Erwartungen. Als Sauerstoff abgebende Substanzen wurden Alkalisuperoxyde verwendet, über die die ausgeatmete Luft geführt wurde, so daß die darin enthaltenen Kohlensäure- und Wasserdampfmengen gebunden, während gleichzeitig Sauerstoff in Freiheit ge-

setzt wurde. Nach dieser Regeneration gelangte die Atemluft erneut zur Einatmung. So bestechend dieser zuerst von Bamberger und Böck¹⁾ gemachte Vorschlag für ein „chemisches Gegenstück“ zur menschlichen Lunge ist, zeigten sich doch bei seiner Verwirklichung erhebliche Schwierigkeiten: Die Temperatur der Einatmungsluft war infolge der freiwerdenden Reaktionswärme zu hoch (über 60°); infolge Quellens und Sinterns setzte das gekörnte Alkalisuperoxyd dem Durchtritt der Atemluft einen mit fortschreitendem Gebrauch größeren Widerstand entgegen, der das zulässige Maß weit überschritt (160 mm W.-S.); da das Superoxyd erst bei etwas erhöhter Temperatur genügend rasch mit der Ausatmungsluft reagiert („anspringt“), verstreicht bei Inbetriebsetzung des Gerätes eine gewisse Zeit („Anatmungsperiode“, 2–5 min), während welcher das Gerät noch nicht die erforderliche Sauerstoffmenge abgibt. Durch besondere Zubereitung der Alkalisuperoxyde (Zufügung von Katalysatoren, Einführung von 6% Wasser) erstrebte man eine Beseitigung dieser Nachteile, die jedoch mit einer durch das Hydratwasser bedingten Verringerung der Lagerbeständigkeit zu teuer erkaufte²⁾.

Im Gegensatz zu diesen Sauerstoff-Gasschutzgeräten beruht die Sauerstofferzeugung eines vor kur-

¹⁾ M. Bamberger u. Fr. Böck, Ztschr. angew. Chem. 17, 1426 [1904].

²⁾ G. Stampf u. E. Horn, Ztschr. angew. Chem. 42, 776 [1929].