

## Untersuchungen über die Azotierung des Calciumcarbides.

Von A. COCHET<sup>1)</sup>,

Consortium d'Etudes pour l'Industrie de l'Azote, Untersuchungslaboratorium der Société des Produits Azotés, Paris.

(Eingeg. 16. April 1931.)

Inhalt: Es wird mit einer neuen Versuchsmethodik festgestellt, daß das System des zu Cyanamid azotierenden Carbids zwischen 1200 und 1400° divariant ist. Die Abhängigkeit des Stickstoffgehalts verschiedener Cyanamide bei verschiedenen Temperaturen wird in Form einer Isobare gegeben.

1. Ziel unserer Untersuchungen<sup>2)</sup>.

Das technische Carbid enthält selten mehr als 80% Reincarbid, aber der Gehalt an daraus gewonnenem Cyanamid entspricht selten einer Ausnutzung des Carbides von mehr als 60%. Wir geben folgende Tabelle über das Verhältnis zwischen Carbidgehalt und theoretischem Stickstoffgehalt als Cyanamid:

Tabelle 1.

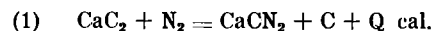
Es entsprechen bei völliger Azotierung

| % CaC <sub>2</sub> = % N |       |
|--------------------------|-------|
| 100                      | 30,43 |
| 90                       | 28,25 |
| 80                       | 25,92 |
| 70                       | 23,44 |
| 60                       | 20,89 |
| 50                       | 17,94 |
| 40                       | 14,98 |

Der Durchschnittsgehalt technischer Carbide bewegt sich zwischen 74 und 78%, der Gehalt an Stickstoff des daraus hergestellten Cyanamides liegt selten über 20% an Stelle der 24%, die man bei totaler Azotierung erhalten müßte. Es entziehen sich also 20% des Carbides der Azotierung, deren größerer Teil zerstört wird und sich als Kalk im Cyanamid wiederfindet; der Restcarbidgehalt des technischen Produktes liegt meistens unter 1% Carbid.

## 2. Die wichtigsten Arbeiten über das Gleichgewicht der Carbidazotierung.

Trotz der Wichtigkeit des Gegenstandes haben wir nur relativ wenig Arbeiten gefunden. Eine erste Gruppe von Untersuchern, nämlich De Kay Thompson und Lombard<sup>3)</sup>, Dolch<sup>4)</sup> und Moldenhauer<sup>5)</sup>, C. Maignon<sup>6)</sup>, hat versucht, die Phasenregel auf das System



anzuwenden. Sie nahmen an, daß dieses System aus drei festen Phasen, nämlich dem Carbid, dem Cyanamid und dem Graphit und einer Gasphase, dem Stickstoff, besteht, also ein Vierphasensystem ist mit drei unabhängigen Bestandteilen und zwei Freiheitsgraden, der Temperatur und dem Druck. Unter diesen Bedingungen betrachten sie das System als monovariant und haben die Reaktionsisochorengleichung darauf anwenden zu können geglaubt. Da aber die Wärmetönung  $Q$  noch

<sup>1)</sup> Nach dem Original übersetzt und gekürzt von H. H. Frank.

<sup>2)</sup> Diese Untersuchungen wurden auf Veranlassung von Herrn Henry Gall im Jahre 1921 begonnen, der den Verfasser auf die Unterschiede zwischen theoretischem Carbidgehalt und praktischer Ausbeute bei der Azotierung des Carbides hinwies.

<sup>3)</sup> Metallurg. and Chem. Engin. 8, 617, 682 [1910].

<sup>4)</sup> Ztschr. Elektrochem. 26, 455 [1920].

<sup>5)</sup> Die Reaktionen des freien Stickstoffs, Berlin 1920.

<sup>6)</sup> Ann. Physik Chem. (8) 14, 51 [1908].

nicht bekannt war, war die Formel nicht weiter verwendbar.

Bei Anwendung der Troutonschen Regel findet man, daß die Zersetzungstemperatur des Cyanamides bei Atmosphärendruck 2000° sein müßte. Abgesehen davon, daß man diese Temperatur in den Öfen nicht erreicht, weiß man, daß sich das Cyanamid bereits teilweise zersetzt. Voraussage und Wirklichkeit stimmen nicht überein, weil das System nicht, wie man angenommen hatte, monovariant ist, wenigstens nicht bei Temperaturen, wie sie in den industriellen Öfen erreicht werden.

Eine weitere Gruppe von Untersuchern, Leblanc und Eschmann<sup>7)</sup> sowie Ehrlich<sup>8)</sup> hat versucht, die Varianz des Systems durch Gleichgewichtsuntersuchungen experimentell zu bestimmen und nicht, sie aus einer mehr oder minder willkürlich angenommenen Anzahl von Phasen zu errechnen. Da in vielen Gleichgewichtssystemen gewisse Phasen ineinander löslich sind, erlaubt allein der Versuch, deren Zahl festzustellen. Wenn ein heterogenes System einen bestimmten Zersetzungsdruck ausschließlich in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, kann man es als monovariant bezeichnen, z. B. Calciumcarbonat. Wenn andererseits ein heterogenes System einen Zersetzungsdruck zeigt, der nicht ausschließlich von der Temperatur, sondern auch von der Konzentration der miteinander im Gleichgewicht befindlichen festen oder flüssigen Phasen abhängt, ist es nicht mehr monovariant. Die erwähnten Autoren haben daher durch Dissoziationsdruckmessungen die Varianz des Gleichgewichts festzustellen versucht.

Die Druckmessungen von Leblanc und Eschmann im Temperaturgebiet von 800—900, 1000 und 1200° führten zu der Annahme, daß das System divariant sei, aber sie haben diese Anschauung nicht einwandfrei beweisen können. Sie setzen in ihrer Arbeit die Gründe auseinander, warum sie nicht einen konstanten Stickstoffgehalt im Cyanamid für die gleichen Werte der Temperatur und des Druckes erhalten haben.

Ehrlich hat aus der Wiederholung solcher Versuche gleichfalls auf die Divarianz des Systems geschlossen.

Eine weitere Reihe von Untersuchungen befaßt sich mit der Temperatur, bei der Carbid Stickstoff aufzunehmen beginnt. Foerster und Jacoby<sup>9)</sup> zeigten, daß man die Azotiertemperatur weitgehend herabsetzen kann, wenn man dem Carbid verschiedene Mengen von Calciumfluorid oder Calciumchlorid zumischt. Sie nehmen eine Schmelzpunktsherabsetzung des reagierenden Systems an und sehen darin die Ursache der schnelleren Azotierung.

<sup>7)</sup> Ztschr. Elektrochem. 17, 20 [1911].

<sup>8)</sup> Ebenda, 28, 541 [1922].

<sup>9)</sup> Ebenda, 13, 101 [1907].

Bredig, Fraenkel und Wilcke<sup>10)</sup> haben gleichfalls eine Untersuchung über die Azotierungsgeschwindigkeit in Gegenwart von Katalysatoren veröffentlicht. Auch sie schließen, daß alle Stoffe, die die Geschwindigkeit der Azotierung beschleunigen, den Schmelzpunkt des Reaktionssystems herabsetzen.

Krase und Yee<sup>11)</sup> nehmen für die Stickstoffbindung die intermediäre Bildung von Calciumnitrid an.

In den Jahren 1925 bis 1926 haben wir selbst Untersuchungen über dieses Gleichgewicht angestellt und die Dissoziation des technischen Cyanamides im Temperaturgebiet von 1150 bis 1600° und darüber untersucht.

Schließlich haben nach unserer Arbeit H. H. Franck und Hugo Heilmann<sup>12)</sup> eine wichtige Untersuchung veröffentlicht, die an einem einwandfrei bestimmten, fast reinen Cyanamid vorgenommen wurde. Da sie die Untersuchung der Azotierungsreaktion zwischen 950 und 1240° vornahmen, ergeben sich nunmehr die Gleichgewichtsergebnisse für das ganze Temperaturgebiet, das technisch in Betracht kommt.

### 3. Prinzip unserer Arbeitsmethode.

Wir nahmen uns vor, die Untersuchungen von Leblanc, Eschmann und Ehrlich genauer zu gestalten, um auf diese Weise bestimmte Unklarheiten der genannten Autoren zu beheben. Dazu bedurfte es einer vollkommen neuen Untersuchungsmethode.

Die Azotierung des Carbides verläuft mit einer Gewichtszunahme, die dem gebundenen Stickstoff entspricht, während die Dissoziation des Cyanamides zu einem Gewichtsverlust führt. Wenn man also durch Erhitzung von Cyanamid oder Carbid in einem Stickstoffstrom bei atmosphärischem Druck die durch die Bindung oder Abspaltung des Stickstoffs hervorgerufenen Gewichtsveränderungen messen könnte, müßte man für die Varianz des Systems charakteristische Kurven erhalten.

Im Fall der Dissoziation des Cyanamides, das bei steigenden Temperaturen erhitzt wird, und bei vorliegender Monovarianz des Gleichgewichts müßte man feststellen, daß das Gewicht unverändert ist, solange man nicht die Zersetzungstemperatur  $T$  erreicht

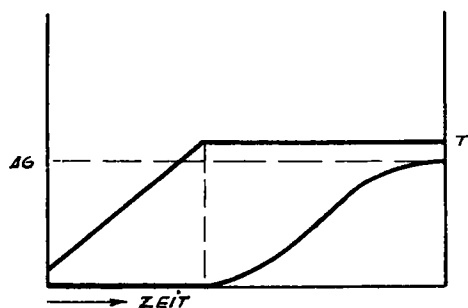


Abb. 1. Kurventyp I. monovariante Systeme.

hat. Andererseits tritt Gewichtsverlust ein, sobald man diese Temperatur erreicht. Wenn man sie nun zu diesem Zeitpunkt konstant hält, nimmt der Gewichtsverlust fortlaufend zu, solange noch unzersetztes Cyanamid vorhanden ist, was also einem Gewichtsverlust  $\Delta G$  entspricht (vgl. Abb. 1).

Wenn andererseits das System divariant ist, beginnt die Dissoziation bei einer Temperatur  $T_1$ , aber sie bleibt bei einem gewissen Gleichgewichtszustand stehen, der zu einer bestimmten Zusammensetzung der

festen Phase gehört und dem ein ziemlich schwacher Gewichtsverlust  $\Delta G_1$  entspricht. Man muß alsdann auf eine Temperatur  $T_2 > T_1$  erhitzen, um eine neue Dissoziation zustande zu bringen, die ihrerseits wieder nach einem Gewichtsverlust  $\Delta G_2$  stehenbleiben wird. Man kann auf diese Weise Temperaturen  $T_3, T_4$  usw. mit zugehörigen Gewichtsverlusten  $\Delta G_3, \Delta G_4$  usw. erhalten.

Die frühere Kurve wird durch eine andere ersetzt, die eine Reihe von nacheinander folgenden Stufen dar-

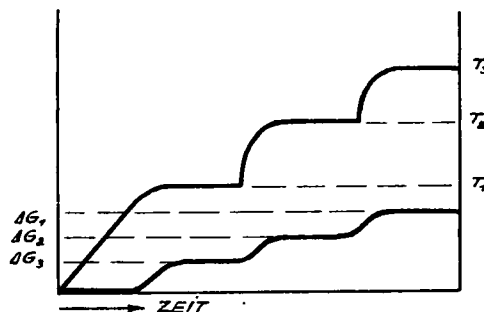


Abb. 2. Kurventyp II, divariante Systeme.

stellt, wie z. B. Abb. 2. Die experimentelle Aufgabe besteht also darin, möglichst schnell die Gewichtsveränderungen einer bei hohen Temperaturen im Gasstrom erhitzten Substanz zu messen. Guichard<sup>13)</sup> hat eine Einrichtung zur Lösung dieses Problems für mittlere Temperaturen — wie z. B. die der Dehydratation der Aluminiumhydrate — beschrieben. Sie gab uns die Anregung für die Konstruktion unserer eigenen Apparatur, die aber bei weit höheren Temperaturen, sogar oberhalb von 1500°, arbeiten mußte.

### 4. Beschreibung der Apparatur.

Die endgültige Form unserer Apparatur war nach zahlreichen Abänderungen die folgende: (vgl. Abb. 3.) Sie umfaßt

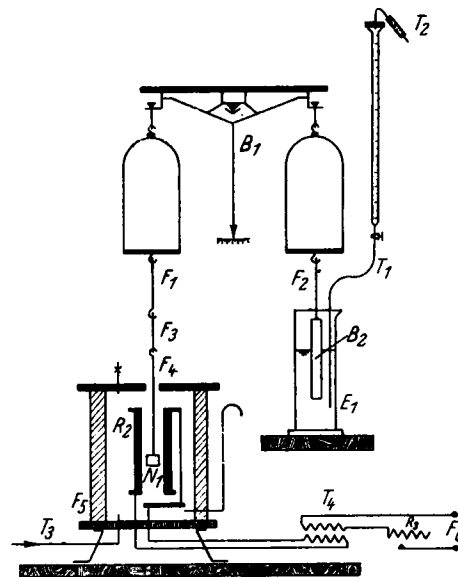


Abb. 3. Gleichgewicht des Systems  $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{CaCN}_2 + \text{C}$ . Apparatschema.

1. eine sogenannte Null- oder Kompensationswaage  $B_1$ . Dazu wurde die Schalenarretierung einer Präzisionswaage abmontiert, in die Mitte beider Schalen ein Loch von 1 mm Durchmesser gebohrt und durch jedes Loch ein Glasfaden  $F_1$  und  $F_2$  hindurchgeführt, der oberhalb der Schalen durch einen geschmolzenen Glasknopf festgehalten wurde und an seinem andern Ende in einen Haken auslief.

<sup>10)</sup> Ztschr. Elektrochem. 13, 89, 605 [1907].

<sup>11)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 46, 1358 [1924].

<sup>12)</sup> Ztschr. Elektrochem. 33, 469 [1927].

<sup>13)</sup> Bull. Soc. Chim., 1925, 251.

Am Haken des Fadens  $F_1$  haben wir einen zweiten Glasfaden  $F_2$  angehängt, der seinerseits einen Molybdändraht  $F_3$  hielt. An diesem war ein Tiegel  $N_1$  befestigt, in den wir abwechselnd ein bekanntes Gewicht Calciumcyanamid oder ein bekanntes Gewicht Carbid einfüllten, je nachdem, ob wir die Dissoziation oder die Bildung des Cyanamids untersuchen wollten.

Wir haben Tiegel aus Alundum und aus Molybdän benutzt, deren Größenmaße aus der Abb. 4 hervorgehen. Sie waren an ihrem oberen Ende mit vier rechtwinklig zueinander stehenden Löchern versehen, durch die wir Molybdändrähte so hindurchführten, daß sie ein Kreuz bildeten, an welchem man den Molybdändraht aufhängen konnte. Die Achse des letzteren mußte mit der Achse des Tiegels übereinstimmen, um eine genaue Zentrierung des Tiegels zu bekommen. Wir wählten Molybdän, weil das Metall einer hohen Temperatur standhalten mußte und weil es aus

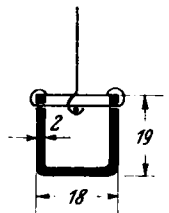


Abb. 4. Tiegel. einem weiter unten zu zeigenden Grunde nicht magnetisch sein durfte.

Am Haken des Drahtes  $F_2$  hängten wir einen kleinen Glasstab  $B_2$  von 3 mm Durchmesser auf, der in einen Meßzylinder von 30 mm Durchmesser und 200 mm Länge hineinragte. Neben diesem Meßzylinder befand sich eine 50 cm<sup>3</sup>-Bürette, deren Hahn durch eine Rohrverlängerung  $T_1$  in den Meßzylinder  $E_1$  hineinragte. Der Meßzylinder wurde mit 100 cm<sup>3</sup> Paraffinöl gefüllt. Der obere Teil der Bürette wurde mit einem Kautschukstopfen versehen, der seinerseits von einem mit einem Kautschukschlauch verlängerten Rohr durchbohrt war. Man konnte auf diese Weise den Meßzylinder  $E_1$  sowohl durch Öffnen des Hahnes füllen als auch durch Ansaugen durch das Rohr  $T_2$  entleeren. Man konnte so auf den Auftrieb einwirken, den das Öl auf den Schwimmer ausübte, und dadurch das Gewicht ausgleichen, mit dem die andere Waagschale beladen wurde.

2. Der elektrische Ofen. Der Tiegel  $N_1$  wurde in das Innere eines Graphit-Widerstandsofens  $F_5$  eingeführt<sup>14)</sup>. Der Graphitwiderstand  $R_2$  besteht aus einem schraubenförmig aufgeschnittenen Zylinder, der mit Stromzuleitungen versehen ist. Der Stickstoff tritt bei  $T_3$  ein, das Ganze ist mit einem doppelwandigen Futter aus Messing umgeben und mit einem doppelwandigen Deckel bedeckt zwecks Zirkulation des Kühlwassers. In der Mitte des Deckels befindet sich ein Loch von 5 mm Durchmesser für den Aufhängedraht des Tiegels, der innere Durchmesser des Graphitwiderstandes beträgt 20 mm, d. h. der Tiegel muß sehr gut zentriert sein.

3. Der einer Bombe entnommene Stickstoff wird über Kupfer vom Sauerstoff befreit, mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid gereinigt bzw. getrocknet und tritt nach Passieren zweier mit Bimsstein bzw. Natronkalk gefüllter Röhren in den Ofen ein. Der Druck wird durch ein Differentialmanometer vor den Waschflaschen gemessen.

4. Der Tiegel. Wir haben zuerst Tiegel aus Alundum benutzt, die aber bei den hohen Temperaturen mit der Kohle zu reagieren anfangen. Die Benutzung von Stahl verbot sich wegen der magnetischen Suszeptibilität, da der Tiegel sich im Ofen im Innern eines Feldes befindet. Schließlich fanden wir in Molybdän ein Material, das unsern Ansprüchen genügte.

5. Temperaturmessungen. Die Temperatur wurde zuerst mit einem Thermoelement unmittelbar über dem Tiegel gemessen. Später gelang eine Vervollkommenung dadurch, daß wir den Tiegel an den Drähten des Thermoelements selbst aufhängen, so daß die Lötstelle sich in der Substanz im Hohlraum des Tiegels befand.

#### 5. Untersuchung der Zersetzung des Kalkstickstoffs.

Man bringt den Tiegel  $N_1$  leer in den Ofen, läßt kalten Stickstoff bis zu einem Druck von 8 cm am Differentialmanometer durchströmen. Man stellt die Bürette auf Null ein, setzt auf die rechte Waagschale ein konstantes Gewicht und tariert links auf Nulleinstellung. Man füllt den Tiegel mit 0,5–1 g Cyanamid und bringt ihn in den Ofen zurück, stellt erneut das Gewicht der linken Waage ein und bestimmt auf diese Weise durch Doppelmessung das Gewicht des eingebrachten Cyana-

mids. Dann wird der Ofen auf diejenige Temperatur gebracht, bei der man die Zersetzung untersuchen will. Durch Zulauflassen oder Ansaugen des Öles aus der Bürette kompensiert man die Gewichtsveränderungen, die der Inhalt des Tiegels erfährt. Man notiert die Ölvolumina, die abgegeben oder angesaugt werden und erhält auf diese Weise die Kurve der Gewichtsveränderungen in Abhängigkeit von der Zeit für genau bestimmte Temperaturen. Man kann so die Zersetzungstemperaturen eines Cyanamids von bekannter Zusammensetzung bestimmen und die Stickstoffabgabe berechnen. Ebenso kann man durch Ersatz des Cyanamids durch Carbid die reversible Reaktion untersuchen und die durch das Carbid gebundene Menge Stickstoff berechnen.

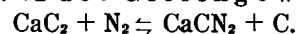
#### 6. Annähernde Bestimmung der Gewichtsveränderung. — Bestimmung der Empfindlichkeit der Kompensationseinrichtung.

Um die Gewichtsveränderung der erhitzten Substanz genau berechnen zu können, muß man das Gewicht der Volumeneinheit des in der Bürette befindlichen Öles in Milligramm kennen. Hierzu wägt man in den Tiegel  $N_1$  unserer Apparatur ein bekanntes Gewicht von Calciumcarbonat. Wir führen den Tiegel in den im Stickstoffstrom befindlichen Ofen ein und heizen an. Die Bürette ist vor der Messung bis zum Nullpunkt mit Öl gefüllt. Wir kompensieren den Gewichtsverlust des Tiegels durch Zulauf von Öl in den Meßzylinder  $E_1$  bis zur Gewichtskonstanz des Kalkes. Wir stellen die Kurve der Gewichtsveränderungen als Funktion der Zeit auf und unterbrechen den Versuch, sobald eine Stufe von längerer Dauer erreicht ist. In diesem Augenblick schaltet man aus, läßt den Ofen erkalten und saugt das Öl so in die Bürette wieder ein, daß wieder Einstellung auf Null erfolgt. Die Waage befindet sich nunmehr nicht im Gleichgewicht. Durch Gewichte auf der linken Waagschale bringt man sie ins Gleichgewicht zurück, und es ergibt sich eine Gewichtsveränderung  $\Delta G$ , die einem Volumen  $\Delta V$  an zur Kompensation angewandtem Öl entspricht. Man berechnet sodann die Beziehung  $\frac{\Delta G}{\Delta V}$ , indem

man  $\Delta G$  in Milligramm und  $\Delta V$  in Zehntel Kubikzentimeter ausdrückt. Zahlreiche Wiederholungen erlauben die Feststellung, daß mit einem Schwimmer von 3 mm Durchmesser und 148 mm Länge man eine Empfindlichkeit von 0,8 mg pro  $\frac{1}{10}$  cm<sup>3</sup> und mit einem Schwimmer von 3 mm Durchmesser und 153 mm Länge eine Empfindlichkeit von 1 mg pro  $\frac{1}{10}$  cm<sup>3</sup> erhält.

Mit dieser Kompensationsmethode können die Wägungen sehr schnell vorgenommen werden und haben uns immer ausgezeichnete Resultate geliefert. Wir haben die Empfindlichkeit der Methode fast bei jedem Versuch nachgeprüft.

#### 7. Experimentelle Bestimmung der Varianz des Gleichgewichts:



Versuche bei Temperaturen von 1150, 1220, 1313, 1390, 1550°, Abb. 5. Die Anheizung des Ofens erfolgte gemäß folgender Zeittemperaturtabelle:

Tabelle 2.

| Zeit in min | Temp. in ° des Ofens |
|-------------|----------------------|
| 0—22        | 1150                 |
| 22—76       | 1150—1220            |
| 76—114      | 1220—1313            |
| 114—136     | 1313—1390            |
| 136—282     | 1390—1550            |

Während jeder dieser Perioden wurden die Gewichtsveränderungen notiert und als Kurve, Abb. 5, aufgetragen. Die Kompensationswaage gestattet also eine gehauene und schnelle Verfolgung der Erscheinungen. Zur

<sup>14)</sup> Vgl. Paul Lebeau, *Fours électriques et Chimie*, S. 181.

Konstruktion der Kurve wurden 104 Punkte bestimmt. Bei der manometrischen Bestimmung der Dissoziationsdrucke stellen sich die Gleichgewichte viel langsamer ein, und die Zahl der Messungen, die man erhalten kann,

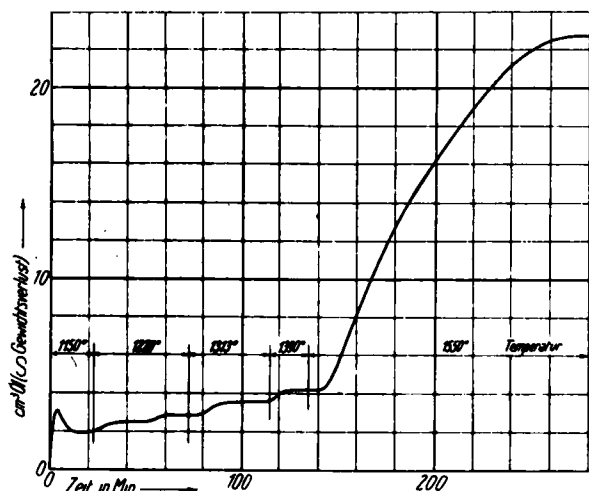


Abb. 5. Thermische Zersetzung des Calciumcyanamids bei Atmosphärendruck (18,65% N<sub>2</sub>).

ist viel geringer als bei unserer Einrichtung. Die nähere Betrachtung der Kurve, Abb. 5, ist außerordentlich interessant. Man stellt zunächst einen Gewichtsverlust, danach eine leichte Zunahme fest. Dies wurde bei all unsern Versuchen beobachtet, zum mindesten, was die Gewichtsverluste betrifft. Weiter unten wird gezeigt werden, daß es uns festzustellen gelang, daß dieser Gewichtsverlust nicht einem Verlust an Stickstoff entspricht. Er tritt nur während 3 oder 4 min am Anfang des Versuches auf, und zu dieser Zeit beträgt die Ofentemperatur erst 500 bis 600°. Der Gewichtsverlust rührt von der Verdampfung kleiner Mengen Wasser her, das der freie Kalk des Cyanamids in Form von Calciumhydroxyd zurückbehält.

Danach läßt sich eine lange Stufe beobachten, die so lange andauert, als man die Temperatur auf 1150° hält. Erst nach einer Zeit von 22 min und einer Temperatursteigerung auf 1220° kann man einen Gewichtsverlust feststellen, der auf Dissoziation zurückgeht. Die Gesamtheit des Gewichtsverlustes entspricht dann einer Abspaltung des Stickstoffs, was durch die Reihe weiter unten zu beschreibender Versuche bewiesen wird, durch die wir festgestellt haben, daß man bei Temperatursenkung am Carbid eine Stickstoffmenge reversibel binden kann, die der vorher abgespaltenen Menge gleich ist.

Die Dissoziation, die man bei der Temperatur von 1220° feststellt, ist nur partiell, wie das Auftreten einer Stufe beweist. Die Stickstoffmenge, die von der Dissoziation herrührt, wird durch eine Ölmenge von 0,8 cm<sup>3</sup> gemessen. Sie entspricht nur 6,5% des Totalstickstoffgehaltes in der angewandten Probe. Man erhält also bei der Temperatur von 1220° und Atmosphärendruck einen Gleichgewichtszustand, bei dem der Stickstoffgehalt der Cyanamidphase gleich ist dem Gehalt im Anfangsprodukt vermindert um den Gehalt, der einem Volumen  $\Delta V = 0,8$  cm<sup>3</sup> entspricht. Da andererseits das Produkt einen totalen Gewichtsverlust entsprechend einem Volumen  $\Delta V = 2,6$  cm<sup>3</sup> erlitten hat, so haben wir alle Unterlagen, um die Zusammensetzung der festen Phase zu berechnen. Wenn man die Temperatur von 1220 auf 1313° steigert, stellt man eine neue Dissoziation fest, die ihrerseits zu einem Gleichgewichtszustand führt. Ebenso ist es bei einer Temperaturerhöhung auf 1390°. Innerhalb dieser

Temperaturgrenzen nähert sich also die von uns bestimmte Kurve vollkommen der Kurve vom Typ Abb. 2, die für divariante Systeme charakteristisch ist. Bis zu einer Temperatur von etwa 1400° hatten alle Kurven, die wir bestimmten, denselben Verlauf. Man kann also mit Sicherheit behaupten, daß zwischen 1200 und 1400° die Gleichgewichte der von uns untersuchten Reaktion divarianten Systemen entsprechen.

Setzt man die Untersuchung der Zersetzung des Cyanamids jenseits von Temperaturen von 1400°, z. B. bei 1550°, fort, nimmt der Gewichtsverlust sehr stark zu (siehe Kurve), und man erhält mehr Stufen als sonst nach sehr langer Zeit. Über ein Intervall von 146 min ist der Gewichtsverlust sehr gleichmäßig.

Die angewandte Probe (0,5630 g) mit 18,65% Stickstoff enthielt anfänglich 0,1050 g Stickstoff. Der totale Verlust an Stickstoff müßte einer Volumenveränderung von 12,2 cm<sup>3</sup> entsprechen. Um die letzte Stufe zu erreichen, brauchte man aber viel mehr Öl, nämlich 22,6 cm<sup>3</sup>. Daraus folgt, daß sich bei der Zersetzung des Kalkstickstoffs mehrere Stoffe abgespalten haben. Wir haben oft beobachtet, daß, wenn man die Temperatur von 1500° überschreitet, aus dem Ofen weiße Dämpfe mit dem Stickstoffstrom entweichen. Obwohl wir sie nicht untersuchen konnten, haben wir sie für Calciumdämpfe gehalten und in diesem Metall einen Bestandteil einer oder mehrerer Phasen des Gleichgewichts gesehen.

Wenn dem so ist, muß der feste Rückstand, der nach der Dissoziation zurückbleibt, sich an Kohlenstoff anreichern und an Calcium verarmen. Das haben wir einwandfrei festgestellt durch Analyse des nicht zersetzten Cyanamids und des am Ende des Versuches aus dem Ofen entnommenen Rückstandes. Die Bilanz der drei Körper stellt sich also folgendermaßen dar:

| Tabelle 3.               |                               |                                  |
|--------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
|                          | Angew. CaCN <sub>2</sub><br>% | Versuchsrückstand<br>bei 1150° % |
| N <sub>2</sub> . . . . . | 18,65                         | —                                |
| Ca-Metall . . . . .      | 44,80                         | 43,40                            |
| freier C . . . . .       | 13,20                         | 31,65                            |

Da in diesem Versuch  $\frac{1}{10}$  cm<sup>3</sup> Öl einer Gewichtsveränderung von 0,86 mg entspricht, so entspricht der Gewichtsverlust, der auf den Stickstoff zurückgeht, einem Ölverbrauch von  $\frac{105}{0,86} = 12,2$  cm<sup>3</sup>, und der Gewichtsverlust, der auf das Calcium zurückgeht, beträgt  $\frac{91,5}{0,86} = 10,6$  cm<sup>3</sup>. Die Summe dieser beiden Ölvolumina beträgt also  $12,2 + 10,6 = 22,8$  cm<sup>3</sup>, was ziemlich genau mit dem Wert von 22,6 cm<sup>3</sup> übereinstimmt, der durch unsere Kurve ausgedrückt wird. Man kann also beweisen, daß nicht alles Calcium sich verflüchtigt hat.

| Tabelle 4.   |        |
|--|--------|
| Abgespaltenen Stickstoff . . . . .   | 105 mg |
| Theoretischer Calciumgehalt, berechnet<br>nach CaCN <sub>2</sub> . . . . . | 150 „  |
| Verflüchtigtes Calcium . . . . .   | 91,5 „ |

Ein Teil des von der Dissoziation herrührenden Calciums befindet sich im Rückstand.

Wir ziehen aus diesem Versuch, der durch eine große Anzahl gleicher Experimente bestätigt wurde, folgende Schlüsse:

1. Von 1220 bis 1390°. Die vorherrschende Reaktion ist gegeben durch die Gleichung



2. Die Gleichgewichtssysteme sind nicht monovariant, sondern divariant. Damit ein System wie das vorliegende mit drei unabhängigen Bestandteilen divariant sei,

müssen drei Phasen vorhanden sein. Da der Stickstoff und der Graphit sicher zwei Phasen darstellen, kann die andere nur aus einer Lösung von Carbid in Cyanamid bestehen. In der Tat folgt der Azotierung eine Schmelze oder mindestens eine Erweichung, an der Kalk beteiligt ist. Moissan hat nachgewiesen, daß das reine Carbid sich nicht azotiert. Man kann also im Kalk, der die Hauptbeimischung des Carbids darstellt, die Anfangsursache der Azotierung sehen.

Der Kalk wirkt wie ein gewöhnliches Lösungsmittel und bildet mit dem Cyanamid und dem Carbid eine Lösung bei der Temperatur der Azotierung, und wir nehmen an, daß es diese Lösung ist, die den Stickstoff aufnimmt. Das Gleichgewicht ist also für eine gegebene Temperatur und einen gegebenen Stickstoffdruck durch eine bestimmte Konzentration dieser Lösung erreicht.

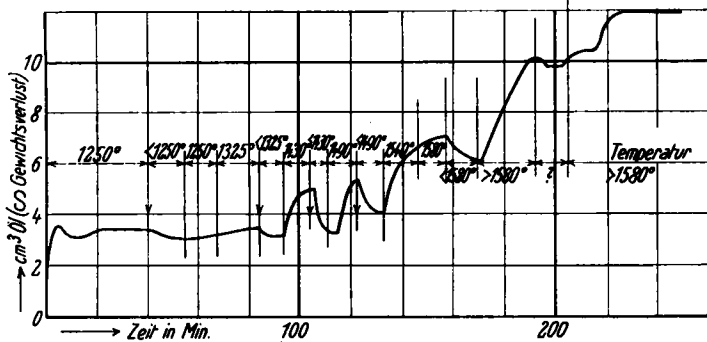


Abb. 6. Gleichgewicht des Systems  
 $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}$ .

Nachweis der Existenz von divarianten Systemen.

3. Oberhalb von 1400° ist die vorherrschende Reaktion  
(2)  $\text{CaCN}_2 + \text{C} = \text{Ca} + \text{N}_2 + 2\text{C}$ .

4. Obwohl wir eine bedeutende Verflüchtigung des Calciums mit unserer Apparatur, vermutlich nur auf Grund des starken Stickstoffstroms, der den Ofen durchstreicht, sehen, so findet die Reaktion (2) in den technischen Öfen unter schwacher Verflüchtigung des Calciums statt. Bei der Dechargierung der Öfen verwandelt sich das sehr leicht oxydierbare Metall in Kalk, und dies ist der Grund, warum man so große Mengen freien Kalk im Cyanamid findet.

5. Die Dissoziation mit Entfernung des Calciummetalles bei hohen Temperaturen ist normal, und man kann sie aus der Molekularstruktur des Cyanamides erklären.

8. Bestimmung der Bedingungen, unter denen die Gleichgewichte reversibel sind.

Versuche bei Temperaturen von 1250, 1430, 1490, 1540, 1580° und darüber, Abb. 6.

Wir hatten uns vorgestellt, daß unsere Versuchseinrichtung zur Untersuchung der Reversibilitätsbedingungen dienen könnte, und daß, nachdem wir die Stufen der betreffenden Gleichgewichte erreicht hatten, man bei Herabsetzung der Temperatur eine reversible Bindung des Stickstoffs durch das Carbid würde feststellen können, die sich durch die Waage registrieren lassen müßte. Dies haben wir auch tatsächlich durch Anwendung derselben Versuchsmethode festgestellt. Sobald wir eine Stufe des Gewichtsverlustes für eine bestimmte Temperatur erreicht hatten, haben wir durch Verringerung der Heizung die Temperatur leicht gesenkt. Als-

dann haben wir eine Gewichtsvermehrung festgestellt, welche zeigte, daß sich der Stickstoff wieder mit dem Carbid verband. Die Kurve Abb. 6 zeigt:

1. Daß man bei einer Temperatur von 1250° an das Carbid wieder dieselbe Menge Stickstoff binden kann, die man durch Dissoziation abgespalten hatte. Bei dieser Temperatur verläuft die Dissoziation ohne Verlust von Calcium ausschließlich nach der Reaktionsgleichung (1).

2. Der gleiche Verlauf findet bei einer Temperatur von 1325° statt.

3. Oberhalb der Temperatur von 1400° ist die Reversibilität nicht mehr vollständig, d. h. die Dissoziation verläuft nach den kombinierten Gleichungen (1) und (2).

4. Oberhalb der Temperatur von 1580° gewinnt die Gleichung 2 mit Verlust an Calcium das Übergewicht. Daher ist auch die Reversibilität nur noch sehr gering.

9. Berechnung der Gleichgewichtsgewichte für die Temperaturen 1250, 1325, 1430 und 1490°.

An Hand der eben beschriebenen Versuche kann man unter Berücksichtigung des Gewichtsverlustes der Tiegel die Zusammensetzung der festen Phase berechnen, die sich mit dem Stickstoff bei Atmosphärendruck bei den erhaltenen Temperaturen im Gleichgewicht befindet.

Wir haben mit der gleichen Methode die Dissoziation zahlreicher technischer Cyanamide untersucht, deren Stickstoffgehalt in einzelnen Proben bis zu 23,75% betragen konnte, und haben ferner Untersuchungen an einem speziellen Cyanamid mit 29% Stickstoffgehalt angestellt, das nach dem Verfahren von Kameyama<sup>15)</sup>

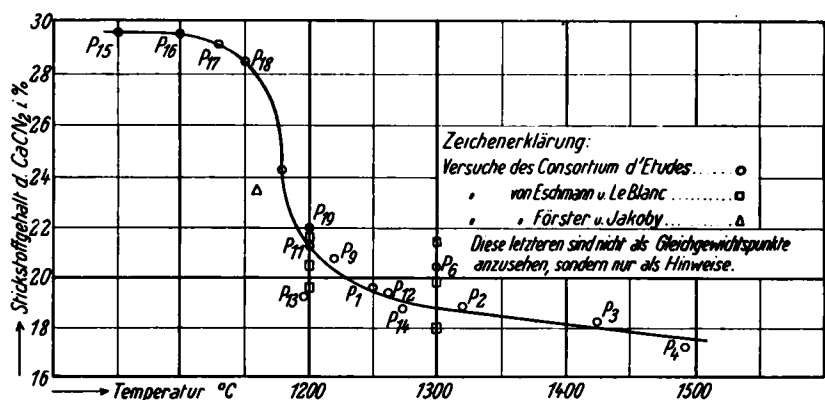


Abb. 7. Gleichgewichtskurve bei Atmosphärendruck. Isobare.

hergestellt wurde. Auf diese Weise ließ sich eine Kurve aufstellen, die die Zersetzungstemperatur eines Cyanamides von bekanntem Gehalt im Gleichgewicht mit Stickstoff bei Atmosphärendruck zeigt. Unsere sämtlichen Versuche sind auf der allgemeinen Kurve der Gleichgewichte dargestellt (vgl. Abb. 7). Danach besteht für jede der auf der Abszisse aufgetragenen Temperaturen ein Grenzgehalt an Stickstoff im Cyanamid, oberhalb dessen dieses Cyanamid nicht mehr stabil ist und sich bei einem Stickstoffdruck von 1 at zu zersetzen beginnt. Die Betrachtung der Gleichgewichtskurve erlaubt folgende interessante Feststellungen zu machen:

1. Bis zu der Temperatur von 1120 bis 1130° sind Cyanamide selbst mit einem hohen Stickstoffgehalt von 29% stabil. Noch stickstoffreichere Cyanamide, als wir sie in unsern Versuchen angewandt haben, müßten gleichfalls noch stabil sein. Deshalb setzen wir unsere Kurve fort bis zu dem Punkte P15.

<sup>15)</sup> Journ. Coll. Engin., Tokyo Imp. Univ. X, 173 [1920].

2. Für ein ziemlich beschränktes Temperaturintervall von 1130 bis 1200° fällt der Stickstoffgehalt plötzlich stark ab.

3. Bei 1200°, d. h. der mittleren Temperatur der technischen Öfen, liegt die Grenze der Stabilität des Cyanamides bei einem Stickstoffgehalt von 21%, was mit der allgemeinen technischen Erfahrung übereinstimmt.

4. Bei Temperaturen von 1200 bis 1500° fallen die Gehalte der bei diesen Temperaturen stabilen Cyanamide gleichzeitig mit dem Anstieg der Temperatur ab. Aber dieser Abfall ist weniger ausgesprochen als zwischen 1130 und 1200°.

5. Oberhalb von 1500° zersetzt sich das Cyanamid beträchtlich unter gleichzeitigem Auftreten von Calcium, von dem ein Teil verdampft.

6. Wir haben die Dissoziation bis über 1600° verfolgt und festgestellt, daß sich bei diesen Temperaturen das ganze Calcium, soweit es als Calciumcyanamid vorliegt, verflüchtigt. Nur der freie Kalk und der Kohlenstoff widerstehen dieser Temperatur, ohne miteinander zu reagieren.

7. Wir haben auf unserer Kurve diejenigen Punkte eingetragen, die wir in der Literatur unter den Experimenten von Leblanc und Eschmann und denen von Foerster und Jacoby gefunden haben. Es zeigt sich, daß die Untersuchung mit der Kompensationswaage genauer ist als diejenige der Dampfdruckmessungen. Auf jeden Fall ist der Vorzug unserer Messungen, daß sie schnell vorgenommen werden können.

#### Zusammenfassung.

1. Zusammenstellung der Schwierigkeiten bei der Untersuchung des Gleichgewichts der Azotierung von

Carbid mittels Tensionsmessung des Dissoziationsdruckes.

2. Es wird eine neue Apparatur beschrieben, die erlaubt, mit Hilfe der Kompensationswaage heterogene Systeme mit einer Gasphase zu untersuchen.

3. Diese Apparatur wird auf die Untersuchung der Varianz des Gleichgewichts der Carbidazotierung angewandt, und es wurde festgestellt, daß dieses Gleichgewicht im Temperaturgebiet von 1220 bis 1390° divariant ist. Diese Messungen werden ergänzt durch die von H. H. Franck und Hugo Heimann, die das Gleichgewicht zwischen 950 und 1240° untersucht haben. Auf diese Weise sind die Zahlen über dieses Gleichgewicht nunmehr im ganzen industriell interessierenden Gebiet bekannt.

4. Es wird festgestellt, daß die Reaktion mindestens bis 1325° völlig umkehrbar ist, oberhalb von 1400° hört diese Reversibilität jedoch auf, weil sich dann das Calciumcyanamid unter Verlust nicht nur von Stickstoff, sondern auch von Calcium in Dampfform gemäß der Gleichung



zersetzt.

5. Es wird eine Kurve aufgestellt, die die Veränderung des Stickstoffgehaltes verschiedener Cyanamide als Funktion der Azotierungstemperatur zeigt. Diese Feststellungen erlauben, bestimmte Erscheinungen beim Betrieb der Einsatzöfen aufzuklären und haben bestimmte Abänderungen in der Durchführung der industriellen Azotierung des Carbides nahegelegt, die sich dann in einer Erhöhung der Ausbeute ausgewirkt haben.

[A. 58.]

## Die Darstellung des reinen Calcium- und Magnesiumcyanamids und das Gleichgewicht der Reaktionen $\text{CaO}(\text{MgO}) + 2\text{HCN} \rightleftharpoons \text{CaCN}_2(\text{MgCN}_2) + \text{CO} + \text{H}_2$ .

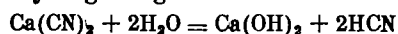
Von H. HEINRICH FRANCK und HUGO HEIMANN,

Centrallaboratorium der Bayerischen Stickstoffwerke Aktien-Gesellschaft, Berlin-Charlottenburg.

(Eingeg. 16. April 1931.)

Inhalt: Durch Einwirkung von Cyanwasserstoff auf die Oxyde oder Carbonate des Ca und Mg wurden die entsprechenden Cyanamide in reiner Form erhalten. Das Gleichgewicht der umkehrbar befundenen Reaktionen wird bestimmt und daraus die konv. chemische Konstante des Cyanwasserstoffs zu 3,5 berechnet.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Chemismus der Kalkstickstoffreaktion schien es wünschenswert, die Beziehungen zwischen Cyaniden und Cyanamiden auch von der Seite des reinen Calciumcyanides aus aufzuklären. Dieser Körper läßt sich entgegen den Angaben von Joannis, die in die Literatur eingegangen sind, nicht in wässriger Lösung erhalten, da das Hydrolysengleichgewicht

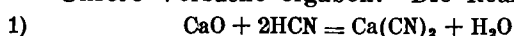


zu sehr auf Seite der freien Blausäure liegt<sup>1)</sup>.

Dabei wurde der Versuch gemacht, die Darstellung auf „trocknem“ Wege, nämlich durch Einwirkung gasförmiger Blausäure auf festes Calciumoxyd, zu bewerkstelligen.

Über die Einwirkung gasförmiger Blausäure auf festes Calciumoxyd bei höheren Temperaturen liegen in der Literatur keinerlei Angaben vor.

Unsere Versuche ergaben: Die Reaktion



setzt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, bleibt aber

bei sehr niedrigen Cyanidgehalten stehen, so daß sich nicht leicht entscheiden läßt, ob sie nicht durch Oberflächenadsorption der Blausäure an Calciumoxyd vorgetauscht wird. Durch Erhöhen der Temperatur auf 200° bis 350° kann die Cyanidbildung gesteigert werden. Es gelang, bei 350° ein Produkt herzustellen mit 10,6% Cyanidstickstoff, entsprechend einem Reingehalt von 35% Calciumcyanid.

Eine weitere Steigerung der Reaktionstemperatur führte zwar zu Produkten mit höheren Gehalten an Stickstoff. So wurde z. B. bei 450° ein Körper erzielt mit 13,5% Stickstoffgehalt (nach Kjeldahl). Die Analyse auf Cyanidstickstoff ergab hingegen nur 9,5%. Diese Differenz zwischen Gesamt- und Cyanidstickstoff konnte als Cyanamid durch den charakteristischen gelben Silberniederschlag nachgewiesen werden. Bei 500° wurden Produkte erhalten, die frei von Cyanidstickstoff waren und ausschließlich Cyanamid enthielten.

Dies spricht für den Eintritt der Sekundärreaktion



Tatsächlich zerfällt Calciumcyanid beim Erhitzen im Sinne dieser Gleichung, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht: Weißes Calciumcyanid, nach Franck und

<sup>1)</sup> Die Reindarstellung des Calciumcyanids in flüssigem Ammoniak gelang gemäß der Arbeit von H. H. Franck und C. Freitag. Ztschr. angew. Chem. 39, 1430 [1926].