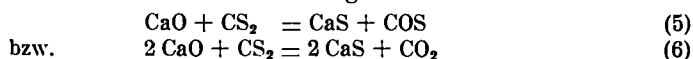


muß in diesem Fall vorerst verzichtet werden, da erstens der Aggregationszustand des freien Schwefels bei der Reaktionstemperatur nicht hinreichend sicher und die konventionelle chemische Konstante des Schwefels vollends unbekannt sind.

Wird kein reines Calciumcyanamid, sondern ein calciumoxydhaltiges in die Reaktion eingebracht, so wird dieses in bekannter Weise gemäß



ebenfalls in Sulfid umgewandelt. Das Abgas enthält dann neben Schwefelkohlenstoff noch Kohlenoxysulfid, Kohlensäure und durch sekundäre Reaktionen gebildetes Kohlenoxyd.

Während aus Calciumcyanamid also nur Schwefelkohlenstoff, nicht aber Kohlenoxyd den Stickstoff als Dicyan abspaltet, liegt das Gleichgewicht bei Cyanamiden gewisser anderer Metalle so, daß auch Kohlenoxyd zur Dicyanbildung führt. Darüber erfolgt später Mitteilung.

[A. 56.]

## Zur „Nitridtheorie“ der Azotierung von Carbid zu Kalkstickstoff.

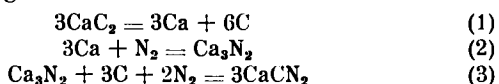
Von H. HEINRICH FRANCK und CORNELIU BODEA<sup>1)</sup>.

Centrallaboratorium der Bayerischen Stickstoffwerke A.-G., Berlin-Charlottenburg, und Technisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 16. April 1931.)

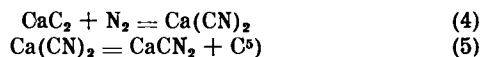
Inhalt: Nach Festlegung der Azotierungsbedingungen von Calciummetall zu Nitrid wird nachgewiesen, daß die „Nitrid“-Theorie für die Azotierung des Carbids zu Cyanamid unhaltbar ist.

Krase und Yee<sup>2)</sup> entwickelten, auf einem Gedanken Polzenius<sup>3)</sup> fußend, eine Theorie der Carbidazotierung, die als Zwischenstufen eine Dissoziation des Calciumcarbides in die Elemente und die Azotierung des so gebildeten metallischen Calciums zu Calciumnitrid annimmt und den Reaktionsverlauf durch folgende Gleichungen wiedergibt:

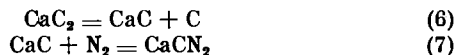


Experimentell stützen sie ihre Vorstellung auf Untersuchungen über das Verhalten des Calciumcarbides und des Calciumcyanamides beim Erhitzen im Hochvakuum und qualitative Versuche über die Reaktion (3). Sie geben an, daß Calciumcarbid im Hochvakuum bei etwa 1100° in die Elemente zu dissoziieren beginnt, so daß sie bei 1300° 53% vom angewandten Carbid als metallisches Calcium verflüchtigen konnten, ferner, daß kohlenstofffreies Calciumcyanamid beim Erhitzen auf 1000 bis 1200° im Hochvakuum in Calciumcarbid und Calciumnitrid (0,75–5,23%) zerfällt, während sie mit technischem Kalkstickstoff bei der gleichen Behandlung nur Calciumcarbid erhielten. Über die Reaktion (3) wird nur ein qualitativer Versuch „bei Rotglut“ und das Ergebnis einer Bestimmung der Wärmetönung mitgeteilt.

Neben der Theorie von Krase und Yee bestehen noch zwei Vorstellungen über die Bildung von Calciumcyanamid aus Calciumcarbid. A. Frank und Caro<sup>4)</sup> nehmen als Zwischenstufe Calciumcyanid an und formulieren:



während nach Erlwein, Warth und Beutner<sup>6)</sup> und Ehrlich<sup>7)</sup> Calciumcarbid zunächst ein Subcarbid bilden soll, das mit Stickstoff zu Calciumcyanamid reagiert:



Wir haben im Zusammenhang mit einer Untersuchung der Calciumnitridbildung aus den Elementen eine Reihe von Versuchen unter dem Gesichtspunkt der

Aufklärung der Carbidazotierung ausgeführt, worüber nachstehend berichtet sei.

### Über die Bildung des Calciumnitrids aus den Elementen<sup>8)</sup>.

Die vorliegenden Angaben über die Calciumnitridbildung (Brandt<sup>9)</sup>, Sieverts<sup>10)</sup>, Ruff und Hartmann<sup>11)</sup> geben kein eindeutiges Bild. Wir untersuchten daher zunächst käufliches Calciummetall (von Kahlbaum und de Haën) auf sein Verhalten gegen Stickstoff bei höheren Temperaturen.

Über das in einem elektrisch beheizten Porzellanrohr befindliche Calcium wurde ein mit Pyrogallol und glühendem Kupfer von Sauerstoff befreiter und mit Chlorcalcium, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrockneter Stickstoffstrom geleitet und an der Differenz zweier vor und hinter das Reaktionsrohr gelegter Differentialmanometer (Capomesser) die Absorption des Stickstoffs beobachtet.

Geraspelt Calcium von Kahlbaum zeigte bei allmählich steigender Erhitzung eine bei 350° einsetzende sehr schwache Absorption, die zwischen 400 und 460° etwas stärker wurde, um dann bei weiterer Temperatursteigerung bei etwa 500° wieder ganz aufzuhören. Bei 800° trat dann eine zweite Absorption ein, die bei 900° lebhaft wurde (vgl. Abb. 1, Kurve A). Wurden die Bedingungen der ersten Absorption aufrechterhalten, so war nach Ablauf von 4 h keine Stickstoffaufnahme mehr zu beobachten, desgleichen für die zweite bereits nach Ablauf einer Stunde. Die Produkte enthielten dann 24 bzw. 80% Calciumnitrid.

Zu den gleichen Ergebnissen führten Versuche mit Kahlbaumschem Stangen calcium. Die Größe der angewandten Späne oder Stücke war ohne merklichen Einfluß auf die Stickstoffabsorption. Calcium von der Firma de Haën zeigte ein sehr ähnliches Verhalten, nur

<sup>8)</sup> Die Arbeiten von v. Antropoff und Germann, Ztschr. physikal. Chem. 137, 209 [1928], und von Dutoit u. Schnorf, Compt. rend. Acad. Sciences 187, 300; C. 1928, II, 1195, sind nach Abschluß dieses Versuchsteiles erschienen (vgl. Fußnote 1). Da sich unsere Ergebnisse mit diesen Arbeiten im wesentlichen decken, beschränken wir uns auf eine kurze Wiedergabe unseres Versuchsmaterials über die Calciumnitridbildung. Zu der von v. Antropoff geäußerten Ansicht, daß Spuren von Sauerstoff (0,0007%) im Stickstoff dessen Reaktion mit Calcium hemmen, können wir uns nicht äußern, da wir den Stickstoff auf das Vorhandensein so geringer Mengen Sauerstoff nicht geprüft haben.

<sup>9)</sup> Ztschr. angew. Chem. 1, 424 [1914].

<sup>10)</sup> Ztschr. Elektrochem. 22, 15 [1916].

<sup>11)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 121, 167 [1922].

<sup>1)</sup> Diss. C. Bodea, T. H. Berlin 1927. Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Versuche wurden im Jahre 1926 und in der 1. Hälfte 1927 ausgeführt.

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 46, 1358 [1924].

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 31, 958 [1907].

<sup>4)</sup> D. R. P. 88 363, Kl. 12; D. R. P. 95 660, Kl. 12.

<sup>5)</sup> Vgl. Diss. R. Neubner, T. H. Berlin 1927, Über das Gleichgewicht  $\text{Ba(CN)}_2 \rightleftharpoons \text{BaCN}_2 + \text{C}$ .

<sup>6)</sup> Ztschr. Elektrochem. 17, 177 [1911].

<sup>7)</sup> Ebenda 28, 529 [1922].

reagierte es noch etwas träger: Ein vierstündiges Erhitzen auf 440° führte hier zu einem 20%igen, ein einständiges Erhitzen auf 900° zu einem 70%igen Calciumnitrid. Damit war das käufliche Calcium für die Herstellung von hochprozentigem Calciumnitrid als ungeeignet erwiesen.

In Anlehnung an Sieverts (l. c.) schmolzen wir das käufliche Calcium in einem kleinen Tammantiegel aus Eisen oder Porzellan unter Argon oder im Hochvakuum um. Das langsam erstarrte grobkristalline und spröde umgeschmolzene Calcium hatte ebenfalls zwei ausgeprägte Absorptionsgebiete bei ungefähr den gleichen Temperaturen, jedoch mit viel größerer Aktivität (Abb. 1, Kurve B). Ein halbstündiges Erhitzen

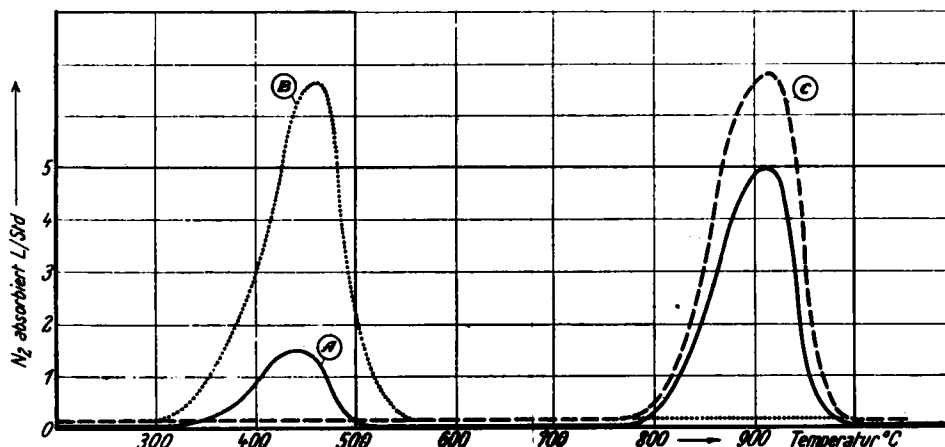


Abb. 1. Stickstoffabsorption durch Calcium.  
A = käufliches Elektrolyt-Calcium; B = käufliches Elektrolyt-Calcium, umgeschmolzen;  
C = reines, destilliertes Calcium.

auf 440° führte hier zu einem 96–98%igen Calciumnitrid, noch rascher erfolgte die Stickstoffaufnahme bei 900°.

In Verfolg der Angaben von Ruff und Hartmann (l. c.) stellten wir durch Destillation im Hochvakuum gereinigtes Calcium her und prüften es in gleicher Weise auf sein Verhalten gegen Stickstoff. Die Stickstoffabsorption setzte hier erst bei 800° ein, während die Absorption um 440° ganz ausblieb (Abb. 1, Kurve C); auch nach vierstündigem Erhitzen auf 440° konnte eine Nitridbildung nicht nachgewiesen werden.

Die bei der Destillation zuerst übergehenden Anteile zeigten jedoch in noch ausgeprägterem Maße als das Ausgangsprodukt eine Aktivität gegen Stickstoff um 440°. Wir führten daher das Auftreten des ersten Absorptionsgebietes um 440° beim Handelscalcium in Übereinstimmung mit Ruff und Hartmann auf dessen Gehalt an leichter flüchtigen Verunreinigungen zurück, und es gelang uns, in den ersten Anteilen der Destillation Natrium nachzuweisen. Um diese Feststellung zu erhärten, haben wir dem reinen destillierten Calcium beim Verschmelzen in einer Argonatmosphäre 0,5–1% Natrium, Kalium oder Lithium zugefügt. Das in dieser Weise mit Natrium legierte Calcium zeigte ein bei 440° gelegenes erstes Absorptionsgebiet in gleich ausgeprägtem Maße wie das umgeschmolzene Calcium des Handels. Bei dem mit Lithium<sup>12)</sup> versetzten Calcium lag das erste Absorptions-

gebiet schon bei 350°, bei dem mit Kalium versetzten bei 660°.

Die Erklärung des Zustandekommens der ersten Absorption und der Inaktivität des Calciums zwischen 500 und 800° durch die Annahme einer sich bildenden undurchlässigen Nitridschicht, die das Calcium vor weiterem Zutritt des Stickstoffs schützt<sup>13)</sup>, schien angesichts der Möglichkeit, schnell hochprozentiges Calciumnitrid unterhalb 500° zu gewinnen, nicht befriedigend. Wir konnten sie vollkommen widerlegen, indem wir umgeschmolzenes Handelscalcium im Argonstrom auf etwa 600° erhitzen, dann das Argon durch Stickstoff ersetzen und langsam abkühlen ließen. Es wurde zunächst kein Stickstoff absorbiert. Erst bei 500° setzte die Re-

aktion ein, um wieder bei 440° ein Maximum zu erreichen und bei etwa 350° aufzuhören. Wahrscheinlicher ist daher u. E. die Annahme eines Zusammenhanges zwischen dem ersten optimalen Absorptionsspunkt und einer allotropen bzw. kristallographischen Umwandlung des Calciums, wie sie Eastman, Williams und Young<sup>14)</sup> aus Messungen der spezifischen Wärmen und Swisher<sup>15)</sup> aus Messungen der spezifischen Widerstände des Calciums gefolgert haben. Der Umwandlungspunkt von Ca $\alpha$  in Ca $\beta$  liegt nach den genannten Forschern bei etwa 400°, also fast übereinstimmend mit der optimalen Temperatur der ersten Absorption.

Hieraus, insbesondere aus der Beobachtung der Reaktionslücke zwischen den beiden Absorptionsgebieten, wenn in Argon erhitztes Calcium in Stickstoff abkühlt, folgt, daß beide Calciummodifikationen Stickstoff nicht oder nur sehr träge aufnehmen und die Azotierung immer dann lebhaft wird, wenn ein Gitter zusammenbricht. In diese Vorstellung paßt auch die Lage der zweiten Absorption in der Nähe des Schmelzpunktes des Calciums. Die Alkalimetalle beeinflussen offenbar die Gitterlockerung bei der Umwandlung der beiden Calciummodifikationen ineinander in einer für die Stickstoffaufnahme günstigen Weise.

Für diese Deutung der merkwürdigen Temperaturabhängigkeit der Calciumnitridbildung aus den Elementen sprechen noch analoge Beobachtungen bei der Reaktion von Calcium mit Wasserstoff zu Calciumhydrid<sup>16)</sup>. Setzt man aber den Vergleich in der Reihe der Erdalkalimetalle fort, so läßt das Auftreten zweier Temperatur-optima bei der Reaktion von Stickstoff mit Barium zu Bariumnitrid<sup>17)</sup> die Existenz zweier allotroper bzw. kristallographischer Modifikationen des Bariums erwarten, die für das Strontium bereits nachgewiesen ist<sup>18)</sup>.

Für die nachfolgenden Untersuchungen wurde hochprozentiges Calciumnitrid verwendet, das bei etwa 440° aus umgeschmolzenem käuflichen Calcium dargestellt war.

<sup>13)</sup> Sieverts, Ztschr. Elektrochem. 22, 17 [1916], und auch Ruff u. Hartmann, l. c.

<sup>14)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 46, 1178 [1924].

<sup>15)</sup> Physical Rev. 10, 601 [1916].

<sup>16)</sup> Th. Lindemann, Tidskr. Kemi Bergvaesen 6, 66 [1926].

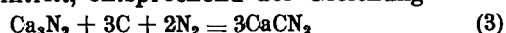
<sup>17)</sup> Dafert & Miklausz, Monatsh. Chem. 34, 1706 [1913].

<sup>18)</sup> Simon u. Vohsen, Ztschr. physikal. Chem. 133, 165 [1928].

<sup>12)</sup> Die besonders augenfällige Steigerung der Reaktionsfähigkeit des Calciums mit Stickstoff durch Lithium ist Ruff u. Hartmann entgangen, offenbar, weil sie die Absorption nur bei einer Temperatur von 520° untersuchten, die für ein lithiumhaltiges Calcium bereits auf dem abklingenden Ast liegt.

## Über die Bildung von Calciumcyanamid aus Calciumnitrid.

Angesichts der nur qualitativen Angaben von Krase und Yee, nach welchen bei Rotglut eine Reaktion des Calciumnitrids mit Kohlenstoff und Stickstoff zu Cyanamid eintritt, entsprechend der Gleichung



führten wir zunächst eine ganz schematische Versuchsreihe bei 800, 900, 1000 und 1100° aus, bei der ein Gemisch von 96- bis 98%igem Calciumnitrid — dessen Rest größtenteils metallisches Calcium war — mit entgastem Acetylenruß im Gewichtsverhältnis 2:1 im Porzellanschiffchen in einem elektrisch erhitzten Porzellanrohr unter Überleiten eines gereinigten und getrockneten Stickstoffstroms erhitzt wurde. Da zwei feste Körper miteinander zur Reaktion gebracht werden sollten, wandten wir den einen, Kohlenstoff, in größerem Überschuß an. Zur Beobachtung der Calciumcyanamidbildung, die nach der obigen Gleichung mit einer Stickstoffabsorption verbunden ist, wurden in gleicher Weise wie bei der Calciumnitridarstellung je ein Differentialmanometer vor und hinter dem Reaktionsrohr angeordnet. Vorher war in einigen Stichversuchen festgestellt worden, daß die Stickstoffabsorption wenig unterhalb 750° einsetzt und z. B. bei 800° nach 30 min beendet ist. Bei weiterer Steigerung der Temperatur erfolgte jedoch eine erneute Absorption.

In Tabelle 1 sind die Calciumcyanamidgehalte der bei verschiedener Temperatur erhaltenen Reaktionsprodukte zusammengestellt nach einer Reaktionsdauer, die um 30 min länger war als die Dauer der sichtbaren Stickstoffabsorption. Der Rest war nicht ungesetztes Nitrid und Kohlenstoff. Aus reinem Calciumnitrid und Kohlenstoff im Gewichtsverhältnis 2:1 könnte durch vollständigen Umsatz ein Produkt von 86,41% Calciumcyanamid mit 13,59% Kohlenstoff entstehen.

Tabelle 1.

Temp. °C.	Prozent CaCN <sub>2</sub>		
	I	II	III*)
800	30,2	27,5	35,7
900	39,3	42,2	41,7
1000	55,7	50,2	53,5
1100	67,7	69,2	61,3

\*) Verschiedene Präparate Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>.

Bei einigen dieser Versuche wurde in sehr geringer Menge Calciumcarbid festgestellt. Auffällig ist angesichts der großen Reaktionsgeschwindigkeit die geringe Umsetzung besonders in den Versuchen bei 1100°. Bei dieser Temperatur reagiert unter den Versuchsverhältnissen sogar technisches Carbid mit Stickstoff weitgehend durch. Hieraus konnte bereits gefolgert werden, daß Calciumnitrid unter den Bedingungen der Carbidazotierung (1100° und 1 at Stickstoff) mit Kohlenstoff und Stickstoff gar nicht so vollständig reagiert, wie es Krase und Yee auf Grund ihrer Versuche bei Rotglut augenscheinlich annehmen. Eine weitere Untersuchung der Umsetzungsverhältnisse schien aber nicht sehr aussichtsvoll, da ungeachtet des angewandten Kohlenstoffüberschusses die Möglichkeit bestand, daß eine unvollkommene Durchmischung der festen Ausgangsstoffe das Ergebnis mitbeeinflusste.

In den Versuchen der Tabelle 1 hatte jedoch das Differentialmanometer an der Austrittsseite des Reaktionsrohres vor dem Sinken, das die Stickstoffabsorption anzeigte, also auch kurz unterhalb 750°, stets einen plötzlichen, 3 bis 4 min dauernden Anstieg von nicht übersehbarer Größe gezeigt. Das Abgas wurde analysiert mit dem Ergebnis, daß im abgehenden Stickstoff kein Fremd-

gas nachgewiesen werden konnte, insbesondere kein Ammoniak, Kohlenoxyd oder Wasserstoff. Die beobachtete Gasentwicklung gegen 1 at Stickstoff mußte daher einer Stickstoffentwicklung aus dem Calciumnitrid zugeschrieben werden. Die Dissoziation des Calciumnitrids in die Elemente kam für die Versuchstemperaturen und den angewandten Stickstoffdruck von 1 at nicht in Betracht, selbst die unwahrscheinlich hohen<sup>19)</sup> Dissoziationsdrucke des Calciumnitrids von Leu<sup>20)</sup> enthalten für 790° den Wert von 22 mm, für 1088° 189 mm. Es blieb daher nur die Annahme einer Stickstoff entwickelnden Reaktion des Calciumnitrids mit Kohlenstoff.

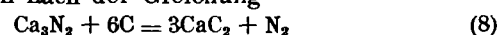
Es wurde daher das gleiche Gemisch von Calciumnitrid und Kohlenstoff in einem vorher mit der Volmer-Pumpe evakuierten und dann abgeschlossenen Reaktionsrohr erhitzt, wobei der im Reaktionsraum herrschende Druck an einem angeschlossenen Vakuummanometer beobachtet werden konnte. Beim langsamen Aufheizen wurde bis etwa 700° in der Regel ein nur geringer Druckanstieg bis zu etwa 1 bis 2 mm beobachtet<sup>21)</sup>. Kurz unterhalb 750°, also wie bei den Versuchen unter 1 at Stickstoff, setzte jedoch ein rascher Druckanstieg ein, der 4 bis 5 min dauerte und zu Drucken führte, die für die verschiedenen Versuche Werte von 60 bis 110 mm erreichten. Hierauf sank der Druck wieder, langsamer als er angestiegen war, und nach etwa 10 min zeigte das Manometer wieder 1 bis 2 mm an. Die Temperatur wurde ab 780° bzw. 800° konstant gehalten.

Nach einer Reaktion von insgesamt 20 min wurde der Heizstrom abgeschaltet und die erhaltenen Produkte nach Abkühlen analysiert. Die Ergebnisse gleicher Versuche waren voneinander nicht wesentlich verschieden. Folgende Zahlen geben etwa den Durchschnitt wieder.

Tabelle 2.

	Temp. 780° %	Temp. 900° %
Ca <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	12,1	4,3
CaCN <sub>2</sub>	27,2	31,1
CaC <sub>2</sub>	53,2	56,9

Konnte bereits aus den in der Tabelle 1 zusammengestellten Versuchen die Stickstoffentwicklung gegen den Druck 1 at als Reaktion des Calciumnitrids mit Kohlenstoff zu Calciumcarbid und Stickstoff gedeutet werden, so beweisen die hohen Carbidzahlen der Vakuumversuche im Verein mit den dabei beobachteten Stickstoffdrucken endgültig, daß eine direkte Reaktion nach der Gleichung



eintritt. Das entstehende Carbid bindet den zuerst abgespaltenen Stickstoff wieder, wie die Analyse zeigt, zu Calciumcyanamid, langsamer als die Abspaltung erfolgte, aber so gut wie vollständig. Ebenso erwies sich das durch Analyse gefundene Carbid als viel reaktionsfähiger als etwa aus dem Schmelzfluß erstarrtes Carbid<sup>22)</sup>. Es

<sup>19)</sup> Offenbar ist viel Calcium mitgemessen; vgl. hierzu die Drucke von Kraus u. Hurd, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2567 [1923].

<sup>20)</sup> Diss., Univ. Lausanne, 1925.

<sup>21)</sup> In einigen Fällen jedoch mehr mit einem ausgeprägten Maximum bis etwa 25 mm bei 550°. Diese letzte Erscheinung schrieben wir Nebenreaktionen zu, insbesondere Calciumhydroxyd, und verwarfen deshalb die Versuche.

<sup>22)</sup> Wie eingehender einer von uns (F.) in gemeinsam mit C. Freitag ausgeführten Versuchen nachwies. Beim Erhitzen eines Gemisches von Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> + 6C auf 800° im ständig aufrecht erhaltenen Vakuum, also bei saugender Pumpe, konnte hochprozentiges Calciumcarbid mit weniger als 4% Stickstoff dargestellt werden, das an der Luft oft von selbst unter Erglühen größtenteils zu Calciumcyanamid reagierte.

handelt sich also bei den Stickstoffdruckkurven der Vakuumversuche und der Versuche der Tabelle 1 in der Tat um die Resultierende der Stickstoffentwicklung nach Gleichung (8) und der Stickstoffabsorption nach Gleichung (7).

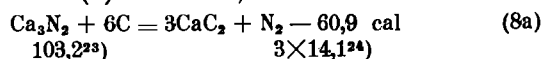
Allerdings muß beachtet werden, daß eine Dissoziation des Nitrids in die Elemente bei den Vakuumversuchen zeitweise von Bedeutung werden kann. Dafür sprechen Untersuchungen, die der eine von uns (F.) gemeinsam mit C. Freitag durchführte.

Erhitzt man ein Gemisch von Calciumnitrid und Kohlenstoff im Verhältnis  $1 \text{ Ca}_3\text{N}_2 : 3 \text{ C}$  in gleicher Weise im Vakuum, so tritt der gleiche Druckanstieg und -abfall auf, aber viel langsamer, und die Produkte enthalten neben Calciumnitrid, Calciumcarbid und Calciumcyanamid auch metallisches Calcium, aber nur 1–2% Kohlenstoff, da offenbar auch der nach Gleichung 7 wieder frei werdende Kohlenstoff weiter reagiert. Zum Beispiel wurde nach 1½stündiger Reaktion bei 880–890° folgendes Produkt erhalten:

15,9%  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ; 32,2%  $\text{CaCN}_2$ ; 24,8%  $\text{CaC}_2$ ; 11,0%  $\text{Ca}$ ; 2%  $\text{C}$ .

Aus den Versuchen mit einem Kohlenstoffüberschuß konnte über die Dissoziation nichts ausgesagt werden, da etwa frei werdendes Calcium mit Kohlenstoff zu Calciumcarbid reagierte. Die Analysenzahlen des letztgenannten Versuches belegen, daß Calciumcyanamid auf Kosten einer Calciumnitriddissoziation gebildet worden ist, sofern man nicht eine direkte Reaktion:  $2\text{Ca}_3\text{N}_2 + \text{CaC}_2 = 2\text{CaCN}_2 + 5\text{Ca}$  annimmt. Mit der Dissoziation kann die weit vollständigere Umsetzung der Versuche der Tabelle 2 im Vergleich zu den Versuchen der Tabelle 1 erklärt werden.

Die Reaktion (8) ist mit 60,9 kcal endotherm:



d. h. mit 20,3 kcal pro Mol. gebildetes Calciumcarbid. Daraus erklärt sich, daß die Reaktion erst bei einer relativ hohen Temperatur und dann scharf einsetzt. Das

<sup>23)</sup> Franck u. Bodea, vgl. folgende Arbeit.

<sup>24)</sup> O. Ruff u. B. Josephy, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 153, 25 [1926].

entstehende Carbid reagiert zu Cyanamid unter Entwicklung von 72,0 kcal<sup>25)</sup> pro Mol. Calciumcarbid, eine Wärmemenge, die nach einmal begonnener Reaktion eine Steigerung der endothermen Reaktion (8) zur Folge haben muß. Die Schnelligkeit des Druckanstiegs des Stickstoffs, insbesondere bei Kohlenstoffüberschuß, findet damit eine thermodynamische Begründung.

Unabhängig von Einzelheiten, die noch der Klärung bedürfen, kann als erwiesen gelten, daß Calciumnitrid im Vakuum wie auch unter dem Druck 1 at Stickstoff mit Kohlenstoff unter Stickstoffentwicklung zu Calciumcarbid reagiert und dieses seinerseits Stickstoff zu Calciumcyanamid bindet, auch bei Temperaturen, bei denen eine Dissoziation des Calciumcarbides in die Elemente nicht anzunehmen ist. Danach ist die Theorie von Krase und Yee, die bei der Carbidazotierung zu Kalkstickstoff Calciumnitrid als Zwischenstufe annimmt, unhaltbar.

### Zusammenfassung.

1. Die Bildungsbedingungen des Calciumnitrids aus den Elementen wurden unter Berücksichtigung der vorhandenen Literatur untersucht und hierbei in Übereinstimmung mit Ruff und Hartmann und v. Antropoff und Germain ein verschiedenes Verhalten von reinem und alkalihaltigem Calcium festgestellt.

2. Die Stickstoffbindung durch alkalihaltiges Calcium zu Calciumnitrid bei tiefen Temperaturen zwischen 300° und 650° wird mit dem Übergang zweier Calciummodifikationen ineinander in Zusammenhang gebracht.

3. Es wurde die Reaktion des Calciumnitrids mit Kohlenstoff und Stickstoff zu Calciumcyanamid näher untersucht und festgestellt, daß primär unter vorübergehender Abspaltung von Stickstoff Calciumcarbid gebildet wird, das mit dem vorhandenen Stickstoff auch bei 800° bis 900° lebhaft zu Calciumcyanamid reagiert.

4. Die „Nitrid-Theorie“ der Carbidazotierung zu Kalkstickstoff ist auf Grund der Versuchsergebnisse als unhaltbar erwiesen. [A. 57.]

<sup>25)</sup> Franck u. F. Hochwald, Ztschr. Elektrochem. 31, 586 [1925].

## Die Bildungswärme des Calciumnitrids.

Von H. H. FRANCK und C. BODEA,

Centrallaboratorium der Bayerischen Stickstoffwerke A.-G. und Technisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg.

(Eingeg. 16. April 1931.)

Inhalt: Die Bildungswärme des Calciumnitrids aus den Elementen wird direkt zu  $102\,600 \pm 1000 \text{ cal}$  bestimmt.

In der von Franck und Hochwald<sup>1)</sup> ausgearbeiteten und zur Bestimmung der Azotierwärme des Calciumcarbids zum Calciumcyanamid erfolgreich durchgeführten Methode, die Wärmetönung heterogener Gasreaktionen bei hohen Temperaturen direkt zu messen, war ein Weg gewiesen, auch die Bildungswärme der Nitride direkt zu bestimmen. Es liegt dieser Methode der Gedanke zugrunde, daß die übliche Verbrennung organischer Körper in der calorimetrischen Bombe im komprimierten Sauerstoff dem Wesen nach auch eine heterogene Gasreaktion ist und daß sich die hierbei benutzte Methodik auf die direkte Bestimmung anderer Reaktionswärmen übertragen läßt, wenn man den komprimierten Sauerstoff durch das entsprechende komprimierte andere Gas ersetzt, z. B. für die Bestimmung der Azotierwärme durch komprimierten Stickstoff. Weiter führten Franck und Hochwald an Stelle der elektrischen Zündung Mikroöfen in die Calori-

meterbombe ein, die gestatteten, die Ausgangssubstanz mit einer gemessenen Elektrizitätsmenge auf die Reaktionstemperatur zu bringen. Hierdurch wurde ihre Methode auch für Reaktionen verwendbar, die viel träger verlaufen als die bekannten organischen Verbrennungen.

Im vorliegenden Falle wurde diese Methode zur Ermittlung der Bildungswärme des Calciumnitrids aus Calcium und Stickstoff angewandt.

Bezüglich Apparatur und Gang der Versuche vergleiche man die Arbeit von Franck und Hochwald<sup>2)</sup>. Die dort zum Erhitzen des Calciumcarbids verwendeten elektrischen Mikroöfen erwiesen sich auch zum Erhitzen des Calciums als sehr geeignet.

Das zur Ermittlung der Azotierwärme verwendete Calcium war Handelscalcium<sup>3)</sup>, dessen Aktivität durch

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> Kahlbaum u. de Haën.

<sup>1)</sup> Ztschr. Elektrochem. 31, 581 [1925].