

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).

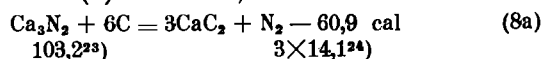
Allerdings muß beachtet werden, daß eine Dissoziation des Nitrids in die Elemente bei den Vakuumversuchen zeitweise von Bedeutung werden kann. Dafür sprechen Untersuchungen, die der eine von uns (F.) gemeinsam mit C. Freitag durchführte.

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% Ca_3N_2 ; 32,2% CaCN_2 ; 24,8% CaC_2 ; 11,0% Ca ; 2% 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

²³⁾ Franck u. Bodea, vgl. folgende Arbeit.

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

entstehende Carbid reagiert zu Cyanamid unter Entwicklung von 72,0 kcal²⁵⁾ 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.]

²⁵⁾ 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 Hochwald¹⁾ 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 Hochwald²⁾. 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 Handelscalcium³⁾, dessen Aktivität durch

¹⁾ l. c.

³⁾ Kahlbaum u. de Haën.

¹⁾ Ztschr. Elektrochem. 31, 581 [1925].

Umschmelzen gesteigert war⁴⁾. Gegenüber dem destillierten Calcium, das erst bei 800° mit Stickstoff unter Bildung von Calciumnitrid reagiert, besaß dieses Calcium die vorteilhafte Eigenschaft, sich mit Stickstoff insbesondere bei höheren Drucken bereits bei 440° unter Bildung eines hochprozentigen Calciumnitrids zu verbinden. Das Erhitzen des Mikroofens auf 440° statt auf 800° hatte den großen Vorteil, nur eine ungefähr halb so lange Heizdauer zu erfordern, wodurch das Verhältnis zwischen Heiz- und Reaktionsdauer günstiger wurde. Ein Arbeiten bei 800° wäre außerdem dadurch erschwert, daß das Calcium bereits unterhalb 800° zu sublimieren beginnt.

Die im Handelscalcium enthaltenen Verunreinigungen konnten keinerlei störenden Einfluß haben, da sie bei dieser Temperatur mit Stickstoff nicht reagieren.

Vorversuche, die mit diesem Calcium in der calorimetrischen Bombe bei einem Stickstoffdruck von 20 at ausgeführt wurden, ergaben den günstigen Umstand, daß ein Anheizen mit einer Strommenge, die den leeren Mikroofen bei Atmosphärendruck auf 440° bringt, im Verein mit der Reaktionswärme genügt, um einen vollständigen Ablauf der Reaktion in wenigen Minuten herbeizuführen.

Da das erhaltene Calciumnitrid stellerweise am Quarzröhrenofen des Mikroofens haftete und beim Entfernen öfter ein Zerstören des Ofens verursachte, wurde der Ofen innen mit einer möglichst dünnen Kupferfolie ausgekleidet.

Die Menge der dem Mikroofen zugeführten Heizwärme wurde durch Leerversuche ermittelt und die gefundene Temperaturerhöhung von der im Azotivversuch bestimmten Wärmetönung abgezogen. Es wurde mit Stickstoffdrucken von 25–30 at gearbeitet. Die Heizdauer betrug bei einer Stromstärke von 4,5 Amp. und 110 V etwa 80 s.

Die Reinigung des verwendeten Bombenstickstoffs geschah durch Überleiten über erhitztes Haarkupfer, dessen Aktivität durch abwechselnde Oxydation und Reduktion bei tiefen Temperaturen besonders gesteigert war. Zur Trocknung wurde der Stickstoff durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Kupferspirale geleitet⁵⁾.

Der Gehalt der erhaltenen Produkte an Calciumnitrid schwankte zwischen 95 und 98,5%.

Die Messungen ergaben für die molare Bildungswärme des Calciumnitrids: 103 550, 102 350, 101 950, 102 600 cal; als Mittelwert:

$$102\,600 \pm 1000 \text{ cal}^{5a)}.$$

⁴⁾ Sieverts, Ztschr. Elektrochem. 22, 15 [1916]; vgl. auch die vorstehende Arbeit der Verfasser.

⁵⁾ Der Stickstoff wurde unter Druck gereinigt (vgl. Franck u. Hochwald, l. c.).

^{5a)} Bildungswärme bei konst. Vol.; bei konst. Druck: 103,2 cal.

Mit diesem Wert stimmt der von Guntz und Basset⁶⁾ auf indirektem Wege aus der Lösungswärme des Calciums und des Calciumnitrids in verdünnter Salzsäure ermittelte Wert von 111 200 cal ziemlich gut überein.

Andere — indirekte — Methoden zur Bestimmung der Wärmetönung aus den Dissoziationsmessungen des Calciumnitrids nach Nernst und van't Hoff liefern Werte, die größtenteils mit dem auf direktem Wege ermittelten Wert nicht übereinstimmen. Dies erklärt sich wohl in erster Linie durch die Ungenauigkeit der Dissoziationsmessungen. So berechnet sich aus den von Kraus und Hurd⁷⁾ bestimmten Stickstoffdrucken des Calciumnitrids dessen Bildungswärme nach Nernst zu 80 900 cal, nach van't Hoff zu 112 000 cal. Aus den von Leu⁸⁾ ausgeführten Dissoziationsmessungen ergeben sich nach Nernst 50 000 cal, nach van't Hoff zwischen 39 000 und 12 000 cal schwankende Werte.

Der unbedingte Vorzug, der gegenüber diesen indirekten Methoden der direkten Bestimmung der Bildungswärmen in der calorimetrischen Bombe gebührt, braucht nicht weiter hervorgehoben zu werden.

Im folgenden ist aus einem Versuchsprotokoll die Berechnung eines Azotivversuches wiedergegeben:

Ofenfüllung	1,0211 g Ca (Stückchen von 0,05–0,1 g)
Heizdauer	80 s
Heizstärke	4,5 A, 110 V
Stickstoffdruck	25 at
Wasserwert	2426
Beobachtete Temperaturerhöhung . .	0,973°
Korrektur wegen Wärmeaustausch .	0,0014°
Berichtigte Temperaturerhöhung . .	0,989°
Mittlere berichtigte Temperaturerhöhung der Leerversuche	0,700°
Erzeugte Temperatur durch Reaktionswärme	0,289°
Erzeugte Wärmemenge in cal	701,1
Aus Gewichtszunahme berechnete Menge gebildeten Ca_3N_2	1,2340 g
Azotierwärme für 1 mol Ca_3N_2	103 550 cal.

Zusammenfassung.

1. Die direkte Bestimmung der Bildungswärme des Calciumnitrids aus den Elementen, vorgenommen in der calorimetrischen Bombe nach der Methode Franck-Hochwald ergab

$$102\,600 \pm 1000 \text{ cal.}$$

2. Kritische Diskussion anderer bereits bekannter gegebener Werte. [A. 55.]

⁶⁾ Journ. Chim. physique 4, 1 [1906].

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2567 [1923].

⁸⁾ Dissertation, Universität Lausanne, 1925.

Eine photochemische Farbreaktion von Cyanamid und Ferrocyanid.

Von G. H. BUCHANAN und GEORGE BARSKY*),

Laboratorium der American Cyanamide Company, New York.

(Eingeg. 9. April 1931.)

Inhalt: Die zuerst in den Cyanidlaugereien der Gold- und Silbergewinnung beobachtete umkehrbare photochemische Farbreaktion alkalischer, Ferrocyanid und Cyanamid enthaltender Lösungen wird auf eine Eisenpentacyanverbindung des Cyanamids zurückgeführt.

Durch Schmelzen von Calciumcyanamid mit Natriumchlorid hergestelltes Calciumcyanid wird allgemein für die Extraktion der Edelmetalle — Gold und Silber — aus ihren Erzen angewandt. Kurz nach seiner technischen Einführung beobachtete man, daß solche Cyanid-

*) Nach dem englischen Originalmanuskript übersetzt und gekürzt von Dr. C. Freitag, Berlin.

laugen unter bestimmten Bedingungen ungewöhnliche Veränderungen der Farbe zeigten, die bei Verwendung der älteren Alkalicyanide nicht eintraten, und zwar wurden die Extraktionslösungen permanganatpurpurfarben, wenn sie direktem Sonnenlicht ausgesetzt waren. Einige Stunden nach Untergang der Sonne verschwand die Färbung, kehrte jedoch mit der Sonne am folgenden