

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°
Korrektion 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 ₃ N ₂	1,2340 g
Azotierwärme für 1 mol Ca ₃ N 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

Tage wieder. Obwohl die Färbung bei vielen Cyanidlaugereien in den verschiedensten Teilen der Welt beobachtet wurde, erschien sie nicht bei allen, selbst nicht im gleichen Bezirk.

Das eindrucksvolle Phänomen tritt bereits ein, wenn man eine im zerstreuten Licht im wesentlichen farblose Lösung einige Minuten lang dem hellen Sonnenlicht aussetzt. Um die Farbe vollständig verschwinden zu lassen, genügt eine Stunde. Vereinigt man mittels einer Linse ein Sonnenstrahlenbündel auf einen kleinen Fleck der Oberfläche einer solchen Lösung, so kann man die Schnelligkeit beobachten, mit der in der vorher farblosen Lösung ein Kegel rotgefärbter Flüssigkeit erscheint, der in seiner Form dem Lichtstrahlenbündel entspricht und in wenigen Minuten ein oder mehrere Centimeter lang werden kann.

Diese Farbreaktion war so interessant, daß zahlreiche Chemiker sie untersucht haben, mit dem Ergebnis, daß die Färbung an das gleichzeitige Vorhandensein von komplexen Eisencyaniden und Cyanamid in den Extraktionslösungen gebunden ist. In der Tat enthalten alle Lösungen der Cyanidlaugerei etwas Eisen in Form komplexer Cyanide und geringe Mengen unveränderten Cyanamids, letzteres aus dem Herstellungsprozeß des Schmelzcyanids¹⁾. Der Grund für die an einzelnen Laugereien beobachteten Unterschiede wurde im verschiedenen Eisengehalt der Cyanidlaugen gefunden, was besonders durch das Verhalten von Lösungen bei der Extraktion von Edelmetallen aus gerösteten Erzen bestätigt wurde. Diese zeigten die Färbung in ungewöhnlich starkem Maße infolge größerer Mengen löslicher Eisensalze, die sich beim Rösten bilden.

Bei der Ähnlichkeit der behandelten Erscheinung mit der bekannten Färbung von Nitroprussiden mit löslichen Sulfiden schrieb man vielfach den löslichen Sulfiden, die im rohen Calciumcyanid vorkommen oder in den Laugereilösungen gefunden werden, eine Rolle innerhalb der Reaktion zu. Diese Erklärung war jedoch unbefriedigend, da das Vorhandensein von Nitroprussid in den Cyanidlaugen nicht zu erklären war. Außerdem stimmte die anscheinend unbegrenzte Umkehrbarkeit der Farbreaktion im Wechsel von Licht und Dunkel nicht mit den bekannten Eigenschaften der gefärbten Nitroprussid-Sulfid-Verbindungen überein.

Wir haben in unserem Laboratorium den Beweis erbringen können, daß Schwefelverbindungen in der hier behandelten photochemischen Farbreaktion keine Rolle spielen. Lösungen von reinem — insbesondere auch schwefelfreiem — Cyanamid mit solchen von sorgfältig gereinigtem Kaliumferrocyanid gemischt zeigten die gleiche photochemische Veränderung wie die Extraktionslösungen der Edelmetallaugerei, und zwar wegen der größeren Konzentration der Reagenzien in erhöhtem Maße. 0,01-molare Lösungen von Ferrocyanid und Cyanamid gaben nach einer Exposition von einer Stunde im Sonnenlicht oder 10 min im Licht des Quecksilberbogens eine ausgesprochene Permanganatfärbung. Dagegen blieb die Färbung aus, wenn an Stelle des Cyanamids dessen Umwandlungsprodukte verwandt wurden, wie Dicyandiamid, Harnstoff, Guanidin, Ammoniak, Biuret, Biguanid, Thioharnstoff, Cyanid, Thiocyanat, Guanylthioharnstoff und Natriumphencylcyanamid, ebenfalls, wenn das Ferrocyanid durch Carbonylferrocyanid oder Ferricyanid ersetzt wurde. Andererseits ergaben stark verdünnte Lösungen von Nitroprussid mit Cyanamidlösungen eine Färbung, die sich schneller entwickelt

als bei Verwendung von Ferrocyanid, und die selbst im zerstreuten Tageslicht nach einigen Stunden eintritt. Daraus geht hervor, daß die in Frage stehende Reaktion für das Cyanamid spezifisch ist.

Daß die Farbreaktion in erster Linie auf die Photoempfindlichkeit von Ferrocyanidlösungen zurückzuführen war, ergab sich aus folgenden Versuchen:

Wird eine Kaliumferrocyanidlösung eine Stunde lang direktem Sonnenlicht ausgesetzt und dann mit einer Cyanamidlösung versetzt, so tritt die charakteristische Färbung sofort ein. Die gleiche Cyanamidlösung ergibt mit einem anderen Teil derselben, aber unbelichteten Ferrocyanidlösung keine Färbung. Ebenfalls bleibt die Färbung aus, wenn man die bestrahlte Ferrocyanidlösung eine Stunde im Dunkeln stehen läßt, bevor die Cyanamidlösung hinzugefügt wird. Daraus folgt, daß Ferrocyanidlösungen eine umkehrbare photochemische Veränderung erleiden, gleichgültig, ob Cyanamid zugegen ist oder nicht²⁾.

Die Reaktion einer bestrahlten Ferrocyanid-Cyanamid-Lösung ist alkalisch. Wenn eine solche durch Exposition im Sonnenlicht gefärbte Lösung angesäuert wird, so verschwindet die Färbung augenblicklich. Der die Färbung hervorrufende Komplex zersetzt sich jedoch nicht, da die Färbung wieder eintritt, wenn unmittelbar Alkali zugefügt wird. Andererseits bleibt die Färbung durch Alkalizusatz aus, wenn die durch Ansäuern gebleichte Lösung die gleiche Zeit im Dunkeln steht, die zum Verblässen der Farbe unter den gewöhnlichen alkalischen Bedingungen erforderlich wäre.

Die für die Entwicklung der Färbung erforderliche Zeit hängt nicht allein von der Konzentration der Ferrocyanidlösung, sondern auch von der der Cyanamidlösung ab:

Es wurden zu je 20 cm³ einer 0,02-molaren Lösung von Natriumferrocyanid verschiedene Mengen einer 0,02-molaren Cyanamidlösung hinzugefügt und diese Mischungen dem Licht eines Quecksilberbogens ausgesetzt. Mit einem Kubikzentimeter der Cyanamidlösung trat innerhalb von 10 min keine Färbung ein, mit 2,5 cm³ erschien die Färbung innerhalb von 5 min und mit 5 cm³ schon in 2 min.

Atmosphärischer Sauerstoff ist für die Farbbildung nicht erforderlich, denn auch Lösungen, die mit durchgeleitetem Stickstoff sauerstofffrei gemacht waren, zeigten in abgeschmolzenen Röhren die Verfärbung und das Verblässen in gleicher Weise wie der Luft ausgesetzte Lösungen.

Die Farbreaktion scheint beliebig oft umkehrbar zu sein. Eine abgeschmolzene Röhre mit der Reaktionsmischung wurde einige Monate im Fenster des Laboratoriums beobachtet: sie entwickelte die Färbung an jedem sonnigen Tage und verblaßte jede Nacht. Nach einiger Zeit zeigte sich ein eisenhydroxydähnlicher Niederschlag, der aber nicht notwendigerweise mit der Farbreaktion zusammenhängt, da auch cyanamidfreie Ferrocyanidlösungen Eisenhydroxyd abscheiden, wenn sie lange Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt sind³⁾.

²⁾ Zusatz einer bestrahlten Cyanamidlösung zu einer nicht bestrahlten Ferrocyanidlösung ruft keine Färbung hervor.

³⁾ Eine den bestrahlten Ferrocyanid-Cyanamid-Lösungen ähnliche gefärbte Lösung konnte auf völlig andere Weise erhalten werden. Einer Lösung von Ferrosulfat und Cyanamid wurde Ammoniak zugesetzt, um Ferrocyanamid zu fällen, und der abfiltrierte und gewaschene Niederschlag in einer Natriumcyanidlösung aufgelöst. Die Farbe dieser Lösung war ursprünglich gelb, wurde jedoch beim Stehen im diffusen Licht des Laboratoriums tiefrot. Wahrscheinlich ist die so erhaltene gefärbte Substanz mit der behandelten im Sonnenlicht gewonnenen identisch, ein schlüssiger Beweis dafür steht jedoch noch aus.

¹⁾ Alkalicyanide enthalten zwar Spuren Cyanamid, aber nicht in nennenswerter Menge.

Der folgende Versuch diente der Aufklärung des Reaktionsmechanismus. Ferrocyanidlösungen mit und ohne Zusatz wurden eine Stunde dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, dann mit einer Cyanamidlösung versetzt und hierauf eine weitere Stunde in der Sonne belichtet.

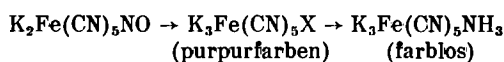
Originallösung, dem Licht aus- gesetzt	Färbung nach Hinzufügung von Cyanamid	Färbung nach einer Stunde weiter. Aussetzens
1. Ferrocyanid allein	Färbung	starke Färbung
2. Ferrocyanid + NaCN	keine Färbung	Färbung
3. Ferrocyanid + H ₂ O ₂	starke Färbung	noch stärkere Färb.
4. Ferrocyanid + HCHO	starke Färbung	noch stärkere Färb.

Die erhaltenen Färbungen waren offenbar in allen Fällen von der gleichen Art. Alle wurden durch Ansäuern beseitigt und durch Alkalien wiederhergestellt. Jedoch verblaßten die Färbungen 3 und 4, nachdem sie einige Stunden im Dunkeln gestanden hatten, nicht merklich. Andererseits trat eine Färbung nicht ein, wenn die gleichen Mischungen dem Licht nicht ausgesetzt wurden.

Die Diskussion über den wahrscheinlichen Reaktionsablauf der Farbreaktion bringen wir angesichts der Schwierigkeiten mit allem Vorbehalt; wir können unsere Vorstellung mit einer großen Anzahl von Versuchen belegen, jedoch nicht, wie wir hofften, endgültig beweisen.

Wir haben bereits festgestellt, daß die in Frage stehende Färbung in ihrer Erscheinung mit der Färbung identisch ist, die beim Zusammentreffen von Nitroprussidnatrium mit alkalischen Sulfiden in verdünnter Lösung entstehen. Beide Färbungen ähneln in gewisser Hinsicht derjenigen, die durch Erwärmung von Nitroprussidnatrium mit Hydroxylamin in Gegenwart von Alkali auftritt.

Nach Untersuchungen von K. A. Hofmann ist die gefärbte Verbindung der Reaktion zwischen Alkalisulfiden und Nitroprussidnatrium einer teilweisen Reduktion der Nitrosylgruppe zuzuschreiben, wobei eine farblose Aminoverbindung das Endprodukt darstellt:



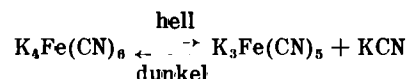
Für die Zusammensetzung der Purpurverbindung sind verschiedene Erklärungen gegeben worden. Da bekanntlich Hydroxylamin Zwischenprodukt bei der Reduktion von NO zu NH₃ ist und eine Färbung mit allen Pentacyanverbindungen gibt, so liegt die Annahme nahe, daß das X in der obigen Formel Hydroxylamin darstellen könnte. Nun besteht zwischen Hydroxylamin und Cyanamid eine nahe chemische Verwandtschaft. Es würde daher nicht erstaunlich sein, wenn auch Cyanamid mit Pentacyanverbindungen Farbreaktionen ergäbe. Die Unterschiede in der Erscheinung und im Verhalten der beiden gefärbten Verbindungen können den chemischen Unterschieden der ursprünglichen Substanzen zugeschrieben werden.

Daraus folgt, daß in einer bestrahlten Ferrocyanidlösung Pentacyanverbindungen vorhanden sein müssen. Daß Ferrocyanidlösungen einer photochemischen Veränderung unterliegen, ist seit langer Zeit bekannt, namentlich durch Kistiakowski und Haber, und zwar sind als Endprodukte der photochemischen Zersetzung Preußischblau, Cyanwasserstoffsäure und Eisenhydroxyd festgestellt worden. Wir glauben, daß die Farbreaktion mit Cyanamid den Beweis dafür bringt,

daß eines der ersten, nämlich das erste Produkt der photochemischen Zersetzung von Ferrocyanid, eine Pentacyanverbindung ist. Viele Eigenschaften der Ferrocyanide können ihre Erklärung durch die Formel $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{KCN}$ finden, z. B. die Bildung der bekannten Carbonylferrocyanide wie auch die der zahlreichen von K. A. Hofmann dargestellten Pentacyanverbindungen, die verschiedene Aminoverbindungen enthalten. In allen diesen Fällen tritt eine Gleichgewichtsreaktion ein, z. B. nach der Gleichung



Wir glauben, daß ein ähnliches Gleichgewicht für die Ferrocyanide selbst besteht:

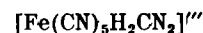


und daß dieses Gleichgewicht durch Bestrahlung nach rechts verschoben wird.

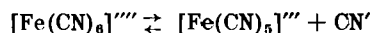
Dementsprechend müßte das im Licht eingestellte Gleichgewicht durch Zusatz von Cyanid nach links (verminderte Färbung im Licht) verschiebbar sein, da die Bildung von Pentacyanverbindungen zurückgedrängt wird, andererseits durch Zusatz von Reagenzien, die mit dem Cyanidion reagieren, nach rechts (intensivere Färbung). Im letzteren Falle müßte die Färbung im Dunkeln nicht verschwinden, da Cyanid verbraucht wird. Dem entsprechen genau die auf der linken Spalte oben wiedergegebenen Versuche.

Zusammenfassung.

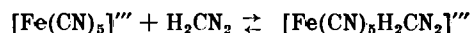
Die zuerst in den Cyanidlaugereien der Gold- und Silbergewinnung beobachtete umkehrbare photochemische Farbreaktion alkalischer, Ferrocyanid und Cyanamid enthaltender Lösungen wird auf eine Verbindung



zurückgeführt, die durch Ineingreifen des photochemischen Gleichgewichts



und des Gleichgewichts



entsteht.

Die Verfasser sind der American Cyanamid Company für die Erlaubnis, diese Abhandlung veröffentlichen zu dürfen, zu Dank verpflichtet, ebenso verschiedenen Mitarbeitern, die uns ihre Beobachtungen über die Farbreaktion zur Verfügung gestellt haben. Herr E. L. Tucker von der Direktion der A. C. C. führte einen Teil der Vorversuche aus. Ferner verdanken wir interessante Mitteilungen Herrn W. A. Caldecott, Johannesburg, Südafrika, und Herrn Dr. I. S. Blair, University of California. [A. 52.]

Literatur.

1. A. Vogel, Chem. Ztrbl. (3) 2, 114 [1871].
2. Hofmann, Ztschr. anorg. allg. Chem. 10, 262 [1895].
3. Hofmann, ebenda 11, 31 [1896].
4. Hofmann, ebenda 11, 278 [1896].
5. Hofmann, ebenda 12, 146 [1896].
6. Hofmann, Liebigs Ann. 312, 1 [1900].
7. Kistiakowski, Ztschr. physikal. Chem. 35, 1 [1900].
8. Haber, Ztschr. Elektrochem. 10, 431 [1905].
9. H. Vogel, Photochem. 1906.
10. Foster, Journ. chem. Soc. London 89, 912 [1906].
11. Manchot, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 2869 [1912].
12. Plotnikov, Allg. Photochem. 1920.