

auch bei Thionatumsetzungen an sich, wie wir in einer späteren Mitteilung sehen werden, zweckmäßig ist. Im übrigen läßt sich auch dann, wenn die Umsetzungen an sich zu einer neutralen Sulfatlösung führen würden, betriebsmäßig nie mit Sicherheit vermeiden, daß infolge ungenauer Bemessung der Zusammensetzung der zu verarbeitenden Lösung infolge der großen analytischen Schwierigkeiten am Schluß der Umsetzung mit freier Säure zu rechnen ist. Praktisch muß man also immerhin mit einem gewissen Spielraum nach der Seite eines Gehaltes an freier Säure rechnen, der erfahrungsgemäß mindestens 1% beträgt.

Wider Erwarten zeigte sich aber immer wieder, daß die austenitischen Chromnickelstähle und andere ähnlich konstituierte Legierungen, über die hier aus bestimmten Gründen einstweilen noch nicht gesprochen werden kann, noch bei der außerordentlich hohen Temperatur von 200 bis 220° vollkommen beständig sein können, und zwar bei Gehalten an freier Schwefelsäure bis zu etwa 5%. Während sie unter diesen Umständen glatt zerstört werden, wenn sie mit einer etwa 40%igen Ammonsulfatlösung mit 2% freier Schwefelsäure in Berührung stehen, ist das bei der Durchführung von Polythionatumsetzungen mit oder ohne Rhodanammonium nicht mehr der Fall, vorausgesetzt, daß sie an sich einwandfrei hergestellt und insbesondere richtig vergütet sind, solange in der Lösung noch kleine Mengen unzersetzter Thionate, also vor allen Thioschwefelsäure und Polythionsäuren, vorhanden sind. Dies ist leicht zu erreichen, da die Zersetzung der letzten Thionatspuren verhältnismäßig langsam erfolgt, so daß die Operation ohne weiteres rechtzeitig abgebrochen werden kann. Als Anhalt für die erforderlichen Mengen dient ein Verbrauch von etwa 0,5 cm³ 1/10 Jodlösung auf 100 cm³ umgesetzter Lösung. Dies entspricht 0,74 g Thiosulfat im Liter. Diese Menge ist viel kleiner als das entsprechende Äquivalent an freier Schwefelsäure von 2% oder 20 g im Liter. Entsprechend sind im Großbetrieb Autoklavenheizschlangen und sonstige mit der Reaktionsmischung in Berührung kommende Teile aus molybdähnlichem V4A verschiedener Art mehreren tausend Einzeloperationen von 6 bis 8stündiger Dauer ohne die geringste Beschädigung ausgesetzt worden. Erst durch diese Entdeckung des Thionatschutzes ist die Durchführung derartiger Umsetzungen überhaupt technisch möglich geworden. Nähere Angaben siehe Engl. Pat. 310 549 und 356 739.

Die Erklärung dieser auch wissenschaftlich für das Korrosionsproblem und die Erklärung der Passivierungserscheinungen wichtigen Beobachtung ist zurzeit nicht möglich und bedarf noch eingehender wissenschaftlicher Arbeit. Einsteils kann man dabei von einer elektrolytischen Erklärung ausgehen. An sich sind diese Legierungen, wenn sie unmittelbar nach der erforderlichen Wärmebehandlung durch Glühen bei etwa 1100° mit nachfolgendem Abschrecken in kaltem Wasser durch Beizen von der entstandenen Zunderschicht befreit werden sind, noch nicht passiv. Sie werden aber durch einfaches Liegen an der Luft in einigen Stunden selbsttätig passiviert, ebenso durch Behandeln mit Salpetersäure sofort. Die Luftpassivierung kann beschleunigt werden durch Erwärmen an der Luft auf etwa 200°¹¹⁾ und auch durch anodische Behandlung. Umgekehrt werden die so passivierten Legierungen entpassiviert durch katodische Behandlung usw. Nimmt man nun an, daß die Angriffe der Legierungen elektrolytischer Natur sind, indem zwischen elektrochemisch verschiedenen Gefügebestandteilen Lokalströme auftreten, so können Thionatspuren dies unter Umständen verhindern, da man sie als amphoter Depolarisatoren auffassen kann, die also anodisch oxydabel, kathodisch reduzibel sind und somit die angreifenden Lokalströme unwirksam machen können. Eine andere und vielleicht auch richtigere Erklärung liegt in der Annahme einer Absättigung der freien Oberflächenvalenzen ähnlich wie durch Sauerstoff, wie sie in der erwähnten Arbeit von Fritz auf S. 267 erwähnt wird, durch Schwefel und Schwefelverbindungen, die dann noch stabiler sein muß als die durch Sauerstoff. Eine genauere Feststellung einer solchen Erscheinung durch Untersuchung der Oberfläche ist kaum durchführbar, da sie bei haltbaren Stücken sich immer mit einer sichtbaren Schicht schwefelhaltiger Substanzen überzieht, an der nicht gearbeitet werden darf, ohne die Schutzwirkung zu zerstören.

Dieser Schutz durch Einwirkung der Schwefelverbindungen ist so wirksam, daß auch am Schluß der Umsetzung neben freier Schwefelsäure vorhandene kleine Rhodanammoniummengen ihn nicht aufheben. Dies ist um so bemerkenswerter, als die genannten Legierungen gegen freie Rhodanwasserstoffsäure bereits in der Kälte vollkommen unbeständig sind und von verdünnten, mit Schwefelsäure angesäuerten Rhodanammoniumlösungen schnell ähnlich wie durch Salzsäure aufgelöst werden.

¹¹⁾ Fritz, a. a. O. S. 267.

[A. 48.]

Die Herstellung von Mononatriumcyanamid und Cyanamid aus Dinatriumcyanamid¹⁾.

Von Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. OTTO LIEBKNECHT, Berlin.

(Vorgetragen in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 13. Juni 1932.)

(Eingeg. 25. Juni 1932.)

Wasserfreies Mononatriumcyanamid wurde schon von Drechsel (1) hergestellt durch Zusammengießen einer absolut alkoholischen Lösung von Cyanamid und einer ebensolchen Lösung von Natriumalkoholat. Hierbei scheidet sich das Mononatriumcyanamid als sandiges Pulver aus. Löst man das aus Kohle, Ammoniak und Natrium (13), oder aus Natriumamid und Cyannatrium (14) erhaltenes Dinatriumcyanamid in Wasser auf, so wird durch Hydro-

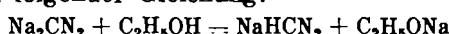
lyse gleichfalls Mononatriumcyanamid gebildet, das, wie von Wilhelm Traube (2) zum ersten Male beschrieben worden ist, mit 2H₂O kristallisiert (vgl. auch Drechsel [3]). Die Ausbeute beträgt aus verschiedenen Gründen nur etwa 68%.

Das in folgendem beschriebene Verfahren führt in ausgezeichneteter Ausbeute zum wasserfreien Mononatriumcyanamid und von diesem weiter zum freien Cyanamid, wobei gleichfalls Dinatriumcyanamid als Ausgangsmaterial verwendet wird.

Das Dinatriumcyanamid wird in einer Kugelmühle fein gemahlen, das Pulver in absoluten Alkohol unter

¹⁾ Die Arbeit wurde viele Jahre vor dem Krieg in dem Laboratorium der Versuchsstation der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roeßler, Frankfurt a. M., der ich für die Möglichkeit der Publikation auch an dieser Stelle aufrichtig danken möchte, ausgeführt.

Rühren eingetragen. Hierbei findet eine Umsetzung statt nach folgender Gleichung:



Es wird also Mononatriumcyanamid und Natriumalkoholat gebildet.

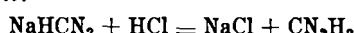
Das Mononatriumcyanamid ist ein sandiges Pulver, das sich leicht abnutzen läßt. Es wird mit Alkohol und schließlich Äther gewaschen, und man erhält ein trockenes Pulver von der durch die Formel gekennzeichneten Zusammensetzung. Da das Dinatriumcyanamid stets gewisse Mengen von Cyannatrium enthält, so enthält die alkoholische Lösung von Natriumalkoholat stets auch geringe Mengen Cyannatrium, die aber eine Weiterverwendung des Natriumalkoholats nicht hindern. Die Ausbeute an Mononatriumcyanamid ist nahezu die theoretische, da Mononatriumcyanamid in Alkohol unlöslich ist.

Ich halte es für wahrscheinlich, daß das von Wilhelm Traube zum ersten Male beschriebene wasserhaltige Mononatriumsalz durch geeignetes Behandeln mit absolutem Alkohol direkt in die wasserfreie Form übergeführt werden kann, und daß man die Ausbeute durch Zusatz von Alkohol zur wäßrigen Lösung erhöhen kann.

Es sei noch erwähnt, daß sich das wasserfreie Mononatriumcyanamid gut zu naheliegenden Umsetzungen (Guanidinreihe usw.) verwenden läßt.

Zur Umwandlung des Mononatriumcyanamids in das freie Cyanamid verfährt man folgendermaßen:

Man bringt das mit Alkohol und mit Äther ausgewaschene Mononatriumcyanamid mit einer ätherischen Salzsäure zusammen, deren Salzsäuregehalt dem Alkali des angewandten Mononatriumcyanamids entspricht. Es findet hierbei eine glatte Umsetzung nach folgender Gleichung statt:



Das Kochsalz scheidet sich als in Äther unlöslich aus, während das Cyanamid als ätherische Lösung gewonnen wird.

Man verdunstet den Äther und erhält das Cyanamid als eine Kristallmasse, die schon nahezu den richtigen Schmelzpunkt hat und für die meisten Verwendungszwecke genügend rein ist. Durch nochmaliges Auflösen in reinem Äther, Abfiltrieren und Verdunsten des Äthers kann man das Cyanamid in reinem Zustande erhalten. Ist die ätherische Lösung etwas gelblich gefärbt, so kann man durch etwas Tierkohle die Gelbfärbung beseitigen. Die Ausbeute an freiem Cyanamid ist gleichfalls nahezu die theoretische, da die Umsetzung sich quantitativ vollzieht.

Es hat sich herausgestellt, daß es bei der letzten Umsetzung nicht zweckmäßig ist, von vollkommen wasserfreiem Äther auszugehen, da dann die Reaktion nicht vollständig verläuft. Verwendet man aber den gewöhnlichen Äther, der immer geringe Mengen Wasser enthält, so findet die oben beschriebene vollständige Umsetzung statt. Da bei diesen Reaktionen stets in nicht wässrigem Medium gearbeitet wird, so ist eine Umlagerung des Cyanamids, die ja besonders in wässriger Lösung unter dem Einfluß von Säuren und Alkalien zu Dicyandiamid oder Harnstoff und anderen Verseifungsprodukten stattfindet, nicht zu befürchten.

Es ist somit die Möglichkeit gegeben, aus einem leicht erhältlichen Ausgangsstoff unter Gewinnung eines wertvollen Nebenproduktes, des Natriumalkoholats, nahezu in theoretischer Ausbeute Cyanamid herzustellen, unter Ausschluß von Wasser als Lösungsmittel.

Es sei kurz darauf verwiesen, daß zahlreiche Verfahren bekannt sind, um aus Kalkstickstoff wässrige Lösungen von Cyanamid zu erhalten (mit CO_2 , SO_2 [4],

H_2SO_4 [5] usw.), daß aber die wässrigen Lösungen infolge der bekannten Eigenschaft des Cyanamids, sich leicht zu polymerisieren (Dicyandiamid) oder zu verseifen, sich nur schwer auf reines Cyanamid verarbeiten lassen. Der Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und Äther ist auch nicht günstig, so daß auch Ausäthern nicht leicht zum Ziele führt. Dies ist auch der Grund, warum bei dem Verfahren der Umsetzung konzentrierter Natriumcyanamidlösungen mit Schwefelsäure unter Kühlung, wobei dann ein fester Kristallkuchen von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ entsteht, der mit Alkohol oder Äther extrahiert wird, die Ausbeute schwankend ist (15).

Zum Schluß noch einige Worte über die Konstitution des Cyanamids und seiner Salze:

Die Synthese von Cloëz und Cannizaro (6) aus Halogencyan und Ammoniak schien für die Auffassung des Cyanamids als Amid der Cyansäure bzw. des Nitrils der Cabaminsäure zu sprechen.

Auch Stolle (7) nahm die Diamidformel an, weil bei der Einwirkung von Stickoxydul auf Dinatriumcyanamid bei 300° bis 400° sich eine Reaktionsmasse bildet, die beim Destillieren mit verdünnten Säuren Stickstoffwasserstoffsäure ergibt. Offenbar wird hier ein Analogieschluß gezogen zu der Reaktion von Wislicenus (8), Herstellung von Stickstoffwasserstoffsäure aus Natriumamid und Stickoxydul. Die Baumann (16) - Vohardische (9) Thioharnstoffmethode hingegen würde eher für die Diimidformel sprechen.

Alle diese Reaktionen sind aber keine schlüssigen Beweise.

Die physikalischen Untersuchungen zur Aufklärung der Konstitution, die zuerst von Colson (10) ausgeführt und von v. Auwers und Ernst (11) bestätigt wurden, führten zur Annahme der Amidformel, während A. Franssen (12) feststellte, daß die Adsorptionspektren in ätherischer und alkoholischer Lösung sehr ähnlich und diskontinuierlich sind, und somit wahrscheinlich ein Gleichgewicht zwischen den beiden möglichen Amid- und Diimidformeln vorliegt, das bei steigender Verdünnung sich zugunsten der Diimidformel verschiebt, während er dem reinen Cyanamid die Amidformel zuweist.

Im allgemeinen wird demnach die Amidformel bevorzugt. Aber alle diese Ergebnisse scheinen mir noch nicht genügend sicher zu sein, und es würde sich eine Nachprüfung empfehlen. Insbesondere ist durch diese Arbeiten noch nichts gesagt über die Konstitution des festen Cyanamids und seiner Salze, worüber wohl nur röntgenographische Untersuchungen Aufschluß geben können²).

[A. 62.]

Literatur.

1. Journ. prakt. Chem. (2) 11, 311 [1875].
2. Ztschr. angew. Chem. 39, 1465 [1926].
3. Journ. prakt. Chem. (2) 16, 209 [1877].
4. Amer. Pat. 1 622 721.
5. Amer. Pat. 1 741 674.
6. LIEBIGS Ann. 78, 229.
7. Journ. prakt. Chem. (2) 126, 304 [1930]. D. R. P. 415 855.
8. Ber. Dtsch. chem. Ges. 25, 2084 [1888].
9. Journ. prakt. Chem. (2) 9, 25 [1874].
10. Journ. chem. Soc. London 111, 554 [1917].
11. Ztschr. physikal. Chem. 122, 296 [1926]; 124, 464 [1926].
12. Bull. Soc. chim. France (4) 43, 177 [1928].
13. D. R. P. 148 045.
14. D. R. P. 117 623, 316 137, 124 977.
15. D. R. P. 164 724.
16. Ber. Dtsch. chem. Ges. 6, 1376 [1873].

²) Mit Versuchen zur Gewinnung von für diese Untersuchungen geeignetem Material bin ich beschäftigt.