ÜBER DIE BILDUNG VON KALKSTICKSTOFF.

Von F. Foerster und Hans Jacoby.

(Aus dem Laboratorium für Elektrochemie und physikalische Chemie an der Techn. Hochschule zu Dresden.)

Der Vorgang der Bindung des elementaren Stickstoffes durch Carbide, insbesondere durch Calciumcarbid, ist seitens der Entdecker dieser Reaktion, A. Frank und N. Caro, sowie ihrer Mitarbeiter bisher vom Standpunkt des grossen technischen Interesses, welches er bietet, in Veröffentlichungen behandelt worden ¹⁾. Gleichwohl enthalten diese letzteren auch mancherlei Angaben eingestreut, welche für die Theorie des Vorganges bedeutungsvoll sind. Von Wichtigkeit ist zunächst der Unterschied der Carbide des Baryums und Calciums. Ersteres tritt schon bei 700 bis 800° mit reinem Stickstoff in Wechselwirkung und liefert dabei vorzugsweise Cyanid im Sinne der Gleichung:

letzteres dagegen unterliegt dem Einflusse des Stickstoffes erst bei 1000 bis 1100°, gibt aber jetzt höchstens geringfügige Mengen von Cyanid, und an dessen Stelle das Calciumsalz des Cyanamids, den „Kalkstickstoff“, nach der Gleichung:

Dieser Vorgang aber tritt nicht ohne weiteres ein, denn Moissan ²⁾ stellte fest, dass reines, genau der Formel CaC_2 entsprechendes, aus reinen Materialien in seinem elektrischen Ofen hergestelltes Calciumcarbid selbst bei 1200° keinen Stickstoff zu binden vermag. Frank und Caro zeigten dann aber, dass es ein gewisser Gehalt an freiem Kalk im Carbid ist, welcher dieses zur Stickstoffaufnahme bei 1100° befähigt. Da das Handelscarbid stets kalkhaltig ist, und zumal beim Feinmahlen, welches der Behandlung mit Stickstoff vorausgehen muss, eine gewisse Zersetzung durch den atmosphärischen Wasserdampf unvermeidlich ist, so ist das technische Calciumcarbid zur Kalkstickstoffbildung geeignet.

Der Stickstoff muss frei von Sauerstoff sein (vermutlich weil dieser das Cyanamid sehr leicht verbrennt); er darf auch nicht als Generatorgas

zur Anwendung gelangen, da das in diesem enthaltene Kohlenoxyd mit Calciumcarbid schon bei Rotglut im Sinne der Gleichung:

also im umgekehrten Sinne der Carbidbildung, sich umsetzt unter Graphitabscheidung ¹⁾. Es muss deshalb reiner Stickstoff, wie er nach dem Lindeschen Verfahren zu gewinnen ist, für die Kalkstickstofferzeugung benutzt werden.

Diese verläuft bei Benutzung der genannten Rohmaterialien unter starker Wärmeentwicklung, welche die Temperatur des Carbids so steigert, dass die Aufnahme des Stickstoffes mit grosser Geschwindigkeit von statten geht.

Zu diesen uns von Frank und Caro und ihren Mitarbeitern schon übermittelten wichtigen Aufschlüssen gesellt sich die merkwürdige Tatsache, dass ein Zusatz von Calciumchlorid zum Carbid die zur Stickstoffaufnahme durch das letztere erforderliche Temperatur um mehrere hundert Grade, auf 700 bis 800°, herabzusetzen gestattet. Ein hierauf begründetes, von Polzenius herrührendes Verfahren ist in Deutschland der Gesellschaft für Stickstoffdünger in Westeregeln patentiert worden ²⁾.

Bei dem grossen theoretischen Interesse, welches diese Tatsache hat, begrüsst der eine von uns es mit besonderer Freude, als Herr F. Carlson im Winter 1905/06 diese Erscheinung nebst anderen, mit ihr im Zusammenhang stehenden Fragen im Dresdener Laboratorium für Elektrochemie und physikalische Chemie einer näheren wissenschaftlichen Untersuchung zu unterziehen wünschte. Diese ergab zunächst eine Bestätigung der Frank-Caroschen Angaben, dass zur Kalkstickstoffbildung aus technischem Carbid eine Temperatur von 1000 bis 1100° erforderlich ist, während z.B. bei 800 bis 900° die Reaktion allem Anschein nach sich als sehr träge erwies. Bei konstant 800° aber liess sich, in Bestätigung der Polzenius'schen Angaben, auf Zugabe von 10% Chlorcalcium zum Carbid eine lebhaft und reichliche Azotierung bewerkstelligen. Hierzu ergab sich als neu die Tatsache, dass auch Fluorcalcium in ähnlicher, wenn auch nicht ganz so günstiger Weise auf die Stickstoffbindung durch Calciumcarbid einzuwirken vermag, indem man bei Gegenwart von 10% Flusspat bei

¹⁾ D. R.-P. Nr. 88363, 92587, 95660, 108971, 116087, 116088. Vorläufiger Bericht der Cyanidgesellschaft: Zeitschr. f. angew. Chemie **1903**, 520; A. Frank, Zeitschr. f. angew. Chemie **1903**, 536 und **1906**, 835 (Vorträge auf den Internationalen Kongressen für angewandte Chemie in Berlin 1903 und in Rom 1906); G. Erlwein, Zeitschr. f. angew. Chemie **1903**, 533 und Z. f. Elektroch. **12**, 551 (1906).

²⁾ Compt. rend. **118**, 501 (1894).

¹⁾ A. Frank, Zeitschr. f. angew. Chemie **1905**, 1734; D. R.-P. Nr. 112416.

²⁾ D. R.-P. Nr. 163320.

wenig über 900° die gleiche Wirkung wie mit 10 % Chlorcalcium bei 800° erzielte.

Auf Grund dieser Erfahrung ist von Carlson ein Patent angemeldet worden auf ein Verfahren, Kalkstickstoff aus flussspathhaltigem Carbid zu erzeugen, ein Verfahren, welches vor dem der Benutzung von Chlorcalcium den Vorzug besitzt, dass das erhaltene Produkt nicht, wie dort, hygroskopisch ist. In einer kurzen Mitteilung hat F. Carlson auch in der Chemiker-Zeitung¹⁾ die Grundzüge seiner Erfahrungen mitgeteilt und dabei ausdrücklich auf eingehende Zahlenangaben verzichtet mit Rücksicht auf die im Dresdener Laboratorium inzwischen von uns fortgesetzten Versuche.

Auch auf der Dresdener Hauptversammlung der Bunsen-Gesellschaft habe ich auf eigene Versuche hingewiesen²⁾, und als deren Ergebnis ausgesprochen, dass Chlorcalcium und Fluorcalcium die Temperatur der Kalkstickstoffbildung verhältnismässig niedrig zu halten gestatten, und zwar das erstere mehr als das letztere, anscheinend im Zusammenhang mit ihrer Fähigkeit, den Beginn des Erweichens der Reaktionsmasse herabzusetzen.

In neuester Zeit sind nun mehrere, den gleichen Gegenstand betreffende Mitteilungen erfolgt. O. Kühling³⁾ hat den Vorgang der Bindung von reinem Stickstoff durch Gemische von Kohle und Baryum-, Strontium- oder Calciumkarbonat, also durch die Carbiddbildner, näher verfolgt und auch hierbei gefunden, dass für die unter solchen Umständen selbst bei 1400° noch nicht hervortretende Stickstoffbindung der kalkhaltigen Masse ein Zusatz von 10 % oder, besser noch, von 30 % $CaCl_2$ zum Ausgangsmaterial fördernd ist.

Sehr nahe werden aber unsere Untersuchungen berührt durch eine am 1. März in dieser Zeitschrift erschienene Mitteilung von G. Bredig⁴⁾. In dieser wird — in Uebereinstimmung mit den oben erwähnten Carlsonschen Erfahrungen — der wesentliche Inhalt der Polzeniussschen Angaben bestätigt und insbesondere festgestellt, dass, ohne dass die Temperatur 700° zu überschreiten braucht, bei Zusatz von 10 % Chlorcalcium das Calciumcarbid eine weitgehende Azotierung erleidet, und dass diese bei 800° noch sehr viel leichter und rascher vor sich geht. Auch die Chloride von Lithium, Natrium, Kalium und Baryum haben nach Bredig auf die ohne solche Zusätze bei 700 und 800° noch sehr geringfügige Einwirkung des Stickstoffes auf Calciumcarbid eine ähnliche, wenn auch nicht so günstige Wirkung wie Chlorcalcium. Letzteres

tritt insbesondere dadurch hervor, dass z. B. die Wirksamkeit des Chlornatriums bei länger fortgesetzter Reaktion zu erlahmen scheint, auch wenn die Azotierung noch weit von einer Vollständigkeit entfernt ist, während Chlorcalcium unter gleichen Umständen nach anfangs lebhafterer Absorption eine stetig fortschreitende Stickstoffaufnahme gestattet. Des weiteren stellte Bredig fest, dass „auflockernde“ Zusätze, wie Magnesia, Kalk, Seesand oder Kohle, keine oder nur geringe Wirkung auf die Azotierung des Calciumcarbids ausüben.

Einen Teil der hier mitgeteilten Tatsachen, insbesondere betreffs der Wirksamkeit des Calciumchlorids, hat, wie man sieht, F. Carlson im hiesigen Laboratorium gefunden, und haben wir durch unsere Untersuchungen genauer studiert. Wir glaubten, dass nach der Bemerkung des einen von uns auf der letzten Hauptversammlung der Bunsen-Gesellschaft bekannt sei, dass über den Gegenstand im Dresdener Laboratorium Untersuchungen im Gange seien, und wollten unsere Ergebnisse nicht mitteilen, bevor unsere Arbeit zu einem gewissen Abschluss gelangt sei. Angesichts der Bredigschen Mitteilung sehen wir uns aber veranlasst, die bisherigen Ergebnisse unserer Untersuchungen hiermit auszugsweise mitzuteilen, um uns deren Beendigung zu ermöglichen.

Die von uns angewandte Arbeitsmethode war die folgende:

Von dem zur Untersuchung benutzten Calciumcarbid wurde eine grössere Menge in einer gut abgedichteten Kugelmühle sehr fein gemahlen und dann unter sorgfältiger Fernhaltung feuchter Luft für die Versuche aufbewahrt. Die Analyse des gemahlenden Carbids ergab:

84,6 % CaC_2 ,
10,7 % $Ca(OH)_2$,
2,7 % in Salzsäure unlöslicher Rückstand.

Der Rest, 2 %, dürfte aus löslichen Verunreinigungen des Carbids, sowie aus Kohlensäure bestanden haben, welche der Kalk gebunden hielt. Aus dieser Zusammensetzung des Ausgangsmaterials berechnet sich für das Reaktionsprodukt ein Höchstgehalt von 25,5 % Stickstoff, bezw. eine Aufnahme von 33 Teilen Stickstoff auf 100 Teile des Ausgangsmaterials, wenn man annimmt, dass das Wasser, welches aus dem in obigem Analysenergebnis angeführten Calciumhydrat beim Erwärmen austritt, quantitativ im Sinne der Gleichung:

reagiert. In der Tat entweichen beim Erwärmen der Substanz im Stickstoffstrom bei etwa 650° beträchtliche Mengen von Acetylen, welche bei ungenügendem Ausschluss der Luft bei dieser Temperatur die Gefahr von Explosionen bedingen.

Für einen Versuch wurden jedesmal zwei Porzellanschiffchen mit je etwa 3 g der zu unter-

1) Chemiker-Ztg. 1906, 1261 (19. Dezember 1906).

2) Z. f. Elektroch. 12, 555 (1906).

3) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 40, 310 (1907).

4) Z. f. Elektroch. 13, 69 (1907).

suchenden Reaktionsmasse der Einwirkung des Stickstoffes ausgesetzt. Sie wurden nebeneinander in ein Porzellanrohr¹⁾ eingesetzt, welches in einem horizontal stehenden Heraeus'schen Röhrenofen mittels Wechselstromheizung auf bestimmte Temperaturen gebracht und auf ihnen gehalten werden konnte. Zu deren Messung befand sich die Lötstelle eines Platin-Platinrhodium-Thermoelements in einem engen Porzellanrohr unmittelbar über dem Schiffchen.

Der Stickstoff war nach dem Lindeschen Verfahren gewonnener und wurde einer Druckflasche entnommen. Mittels Schwefelsäure wurde er von Feuchtigkeit, durch glühendes Kupfer von kleinen Sauerstoffmengen befreit. Während der Dauer eines Versuches ging der Stickstoffstrom fortwährend durch den Apparat; seine meist geringe Geschwindigkeit wurde nur bei eintretender lebhafterer Absorption so gesteigert, dass ein Unterdruck im Apparat vermieden wurde.

Der Stickstoffgehalt des bei den Versuchen gewonnenen Reaktionsproduktes wurde nach dem Kjeldahlschen Verfahren bestimmt, nachdem sich gezeigt hatte, dass reines Dicyandiamid hierbei die der Formel entsprechenden Werte liefert.

Die früher schon erörterte, auch von Bredig beobachtete Temperatursteigerung bei Eintritt der Reaktion machte sich bei den kleinen, von uns benutzten Substanzmengen nicht bemerkbar. Es dürfte daher die Reaktionsmasse sehr angenähert gleichmässig die vom Pyrometer angezeigte Temperatur besessen haben. Anheizen und Abkühlen des Ofens liess sich leicht immer in etwa gleichen Zeiten durchführen; nach allmählichem Anheizen des Ofens auf etwa 700° wurde eine Temperatursteigerung um jede folgenden 100° in etwa 5 Minuten erreicht, worauf durch Regelung des Heizstromes die gewünschte Temperatur auf $\pm 10^\circ$ sich leicht konstant halten liess. Beim Abkühlen wurde z. B. der Temperaturabfall von 1000 bis 800° sowie derjenige von 800 bis 700° regelmässig in etwa 10 Minuten erreicht. Da die auf die konstante Temperatur bezogenen Versuchszeiten meist 2 Stunden oder mehr betragen, sind die Anheiz- und Abkühlungszeiten verhältnismässig gering und die Versuche untereinander gut vergleichbar. Mehrfache Wiederholungen des gleichen Versuches gaben auch gut überein-

stimmende Werte; in den beiden, im gleichen Versuche benutzten Schiffchen zeigte der Stickstoffgehalt Unterschiede von höchstens 0,5 %.

Die wichtigsten der von uns bisher erhaltenen Ergebnisse sind durch die folgenden Figuren veranschaulicht.

Fig. 40 zeigt den Einfluss der Temperatur und der Reaktionsdauer auf die vom Carbid aufgenommene Stickstoffmenge bei Abwesenheit von Salzzusätzen wie bei Zugabe von 15%, bzw. 5% Chlorcalcium oder von wechselnden Mengen gefällten Fluorcalciums. Jede Kurve bezieht sich auf eine bestimmte Versuchsdauer. Dabei wurden die Versuche ohne Unterbrechung durchgeführt. Nur die Versuche, auf welche sich die gestrichelte unter den das Verhalten zusatzfreien Carbids wiedergebenden Kurven bezieht, wurden in der Weise angestellt, dass das Carbid zunächst 4 Stunden bei der gewünschten Temperatur der Einwirkung des Stickstoffes ausgesetzt, alsdann nach dem Erkalten fein gerieben und nun nochmals bei der vorigen Temperatur 4 Stunden lang mit Stickstoff behandelt wurde.

Man sieht zunächst, dass — in Bestätigung der Angaben von Frank und Caro — bei Ausschluss von Salzzusätzen eine schnelle und reichliche Stickstoffaufnahme durch technisches Calciumcarbid erst oberhalb 1000° eintritt. Dann erfolgt sie auch alsbald recht lebhaft, wie wir an der zwischen 1050 und 1100° auch bei unserer Versuchsanordnung rasch vor sich gehenden Absorption des Stickstoffes wahrnehmen konnten, und führt annähernd zu dem oben berechneten Höchstgehalt von 25,5% N_2 im Reaktionsprodukte. Bei niedriger Temperatur erfolgt nun, wie die Versuche lehren, die Aufnahme des Stickstoffes durch das Carbid nicht etwa nur mit verminderter Reaktionsgeschwindigkeit, also bei fortgesetzter Einwirkung des Stickstoffes stetig, wenn auch nur langsam, zum erwartenden Höchstwert fortschreitend, sondern sie strebt hier einem bestimmten, mit sinkender Temperatur stark abnehmendem Grenzwerte zu. Denn auch bei lange fortgesetzten Versuchen erweist sich bei 800 oder 900° die Stickstoffaufnahme als nur unerheblich höher wie bei kurz dauernden Versuchen, und auch dann, wenn man das 4 Stunden azotierte Präparat zerkleinert und nochmals azotiert, erscheint, zumal bei 900°, die Stickstoffaufnahme nur verhältnismässig wenig gesteigert.

Das zeitliche Verhalten des zusatzfreien Carbids bei der Behandlung mit Stickstoff wird noch besonders durch Fig. 41 erläutert, in welcher jede Kurve sich auf eine bestimmte Temperatur bezieht. Dass es sich hierbei nicht um ein Gleichgewicht handelt, erscheint schon deshalb als ausgeschlossen, weil in solchem Falle nicht der exotherme Vorgang durch Temperatursteigerung begünstigt werden kann, und wird

1) Bei den ersten Versuchen von F. Carlson diente ein Rohr aus Marquardtscher Masse. Der Stickstoffgehalt der gewonnenen Produkte erwies sich hier stets als sehr niedrig, da die genannte Masse keinen ganz geschlossenen Scherben besitzt, und die durch ihre Poren eindringende Luft das Calciumcyanamid verbrannte. Diese, auch den Erfahrungen Kühlings entsprechende, das Erfordernis sehr reinen Stickstoffs für die Kalkstickstoffgewinnung gut illustrierende Beobachtung soll noch etwas genauer untersucht werden.

noch besonders durch einen Versuch erhärtet, bei welchem ein bei 1100° mit Stickstoff gesättigtes Produkt bei 900° 4 Stunden im Stickstoffstrome erhitzt wurde und keine Abnahme seines Stickstoffgehaltes dabei erlitt.

eine siebenmal so reichliche Aufnahme des Stickstoffes, wie sie ohne Chlorid bei 800° in der gleichen Zeit von 2 Stunden erfolgt. Bei fortgesetzter Reaktion aber hört hier die Einwirkung des Stickstoffes nicht auf, sondern schreitet,

Fig. 40.

Ganz anders als mit dem zusatzfreien Carbide gestalten sich, wie man sieht, die Erscheinungen bei Gegenwart von Chlorcalcium oder Fluorcalcium.

Ersteres gestattet, wie Fig. 40 lehrt, zu 15% im Ausgangsmaterial vorhanden, schon bei 700°

wie man sieht, mit der Zeit regelmässig fort, wie solches ähnlich auch von Bredig festgestellt ist. Bei 800° ist die Geschwindigkeit der Azotierung bereits eine so beträchtliche, dass in 2 Stunden schon der grösste Teil des vom Carbide zu absorbierenden Stickstoffes aufgenommen ist.

Nicht ganz so günstig wirkt, wie Fig. 40 lehrt, ein Zusatz von Fluorcalcium, insofern dieses — wie auch Carlson fand — zur Entfaltung seiner günstigen Wirkung einer etwas höheren Temperatur bedarf als Chlorcalcium. Man erkennt aber, dass bei 900° ein Zusatz von 10 % CaF_2 etwa die gleiche Stickstoffaufnahme in 2 Stunden bewirkt, wie ein Gehalt von 15 % CaCl_2 bei 800° . Ähnlich energisch wird auch von wesentlich kleineren Fluorcalciummengen nach der Figur die Stickstoffaufnahme beschleunigt. Bei diesen Versuchen wurde, wie schon erwähnt, gefälltes Fluorcalcium benutzt. Gemahlener Flussspat wirkt nur unbedeutend schwächer als dieses; die mit ihm gewonnenen

In dieser Berechnungsweise zeigt Fig. 42 (siehe folgende Seite) den Einfluss wechselnder Mengen von Chlorcalcium oder Fluorcalcium auf die in 2 Stunden eintretende Stickstoffaufnahme durch Calciumcarbid.

Man sieht, wie bei steigendem Chlorcalciumzusatz die in 2 Stunden und bei 800° aufgenommenen Stickstoffmengen anfangs schneller, später langsamer anwachsen und ihrem berechneten Höchstwert, 33 %, nahe kommen. Dass die wesentlich tiefer liegenden, hierbei beobachteten Stickstoffgehalte keine Grenzwerte sind, lehren schon die oben erwähnten Ergebnisse über den zeitlichen Fortschritt der Stickstoffaufnahme bei Gegenwart von CaCl_2 bei 700° ;

Fig. 41.

Ergebnisse sind der Deutlichkeit der Abbildung zu Liebe nicht besonders angeführt.

Da die in der Fig. 40 aufgenommenen Werte des Stickstoffgehaltes sich auf die gesamte Menge des Reaktionsproduktes beziehen, wie sie unmittelbar aus der Analyse folgen, so sind namentlich die mit und ohne Salzzusatz gewonnenen Höchstwerte an Stickstoff untereinander nicht streng vergleichbar, da sie bei der gleichen Stickstoffaufnahme durch das Carbid kleiner werden müssen, wenn der Salzzusatz zunimmt. Will man nun den Einfluss wechselnder Mengen von Salzzusätzen ermitteln, so wird man zweckmässig den im Reaktionsprodukt gefundenen Stickstoffgehalt auf das angewandte Carbid beziehen und die auf 100 Gewichtsteile desselben aufgenommenen Gewichtsteile Stickstoff angeben.

das gleiche zeigt ein Vergleich der auf verschiedene Versuchszeiten und auf ein Gemisch mit 15 % CaCl_2 sich beziehenden Kurven in Fig. 40.

Sehr merkwürdig erweist sich der Einfluss des Fluorcalciums auf die Azotierung. Während steigende Chlorcalciumzusätze eine immer geringere Steigerung ihrer Wirksamkeit erkennen liessen, kommt es hier sogar dazu, dass eine Vermehrung des Fluorcalciumzusatzes über eine gewisse Grenze hinaus eine Verminderung der in 2 Stunden eintretenden Stickstoffaufnahme bewirkt, und dass gerade kleine Salzzusätze am vorteilhaftesten sind. Dieses Verhalten erinnert an die Beobachtung von Kühling, nach welcher die mittels Chlorbaryum erreichte günstige Wirkung auf die Stickstoffaufnahme eines Gemenges von Kohle und Baryumkarbonat bei

Zugabe von 10 % $BaCl_2$ stärker hervortritt als bei Zusatz von 30 % $BaCl_2$. Das Verhalten des Fluorcalciums soll noch weiter untersucht werden und dabei auch die Frage beantwortet werden, ob auch hier die Stickstoffaufnahme mit der Zeit regelmässig bis zu ihrem Höchstwert fortschreitet oder bei niederen Grenzwerten Halt macht. Bei 800° und bei Gegenwart von 2 % CaF_2 scheint letzteres der Fall zu sein.

Die Erscheinungen liegen offenbar ziemlich verwickelt und der Versuch einer näheren theo-

sicherlich bewirkte Verflüssigung oder Erweichung eines gewissen, vielleicht nur kleinen Teiles der Reaktionsmasse und die dadurch gegebene Möglichkeit, das Bestehenbleiben von Deckschichten des Reaktionsproduktes zu vermeiden, der Grund seiner günstigen Wirksamkeit ist.

Eine verflüssigende Wirkung vermag auch das Fluorcalcium auszuüben; sein gesamtes Verhalten bei der Azotierung des Carbids ist damit freilich zur Zeit noch nicht zu übersehen. Aber die Vorstellung, dass die Möglichkeit zur Ver-

Fig. 42.

retischen Deutung wäre verfrüht. Nur auf folgendes darf man wohl schon hinweisen:

Es lehren die Beobachtungen an zusatzfreiem Carbid, dass hier die Reaktion bei verhältnismässig niedriger Temperatur schon sehr bald zu einem Stillstande gelangt. Die Wirkung des die einfachsten Verhältnisse bietenden Chlorcalciums besteht darin, dass es die dem Fortschreiten der Stickstoffaufnahme sich entgegenstellenden Widerstände beseitigt. Nimmt man an, dass es Deckschichten des Reaktionsproduktes sind, welche das Carbid umkleiden und vor der weiteren Wirkung des Stickstoffes schützen, so kann man sich vorstellen, dass die vom Chlorcalcium, dessen Schmelzpunkt unter 800° liegt,

flüssigung eines kleinen Teiles der Reaktionsmasse gegeben sein müsse, damit das Calciumcarbid Stickstoff aufnehmen, gibt uns auch einen Einblick in die Wirksamkeit des Calciumoxyds auf den Reaktionsverlauf. Reines Carbid ist nach Moissans Angaben nur im elektrischen Ofen schmelzbar; wenn es, wie schon erwähnt, nach demselben Forscher, bei 1200° sich gegen Stickstoff als reaktionslos zeigte, so kann dies durch Bildung einer sehr dünnen Schutzschicht von Calciumcyanamid bewirkt sein. Kalk aber erniedrigt den Schmelzpunkt des Carbids, wie man weiss, sehr beträchtlich; eine durch den Kalkgehalt des technischen Carbids bei 1100° beginnende Erweichung der Reaktionsmasse könnte sehr wohl

der Grund sein, dass das technische Carbid im Gegensatz zum reinen Carbid zur Kalkstickstoffbildung befähigt ist. Dann versteht es sich von selbst, dass ein weiterer Zusatz von Kalk ohne erhebliche Wirkung bleibt, und dass Auflockermittel, welche eine Verflüssigung nicht herbeizuführen vermögen, wie Kohle, nicht nennenswert fördernd auf die Azotierung einwirken. Wir haben diese Tatsachen für die Temperatur von 900° festgestellt, während Bredig das gleiche für 700 und 800° getan hat. Eine Stütze unserer Auffassung erblicken wir auch in dem Umstande, dass Frank und Caro für die Azotierung des Calciumcarbids selbst bei 1000 bis 1100° feinste Verteilung des Materials als Grundbedingung bezeichnen¹⁾.

Neben der Möglichkeit, die Deckschichten gewisser Anteile wegzulösen, bietet der Eintritt der Verflüssigung der Reaktionsmasse dem Stickstoff Gelegenheit, sich in dieser zu lösen und damit die Geschwindigkeit seiner Einwirkung zu steigern. Dann müsste diese durch Druckvermehrung sich vergrössern lassen. Das scheint auch der Fall zu sein: Bei allen oben beschriebenen Versuchen herrschte im Reaktionsrohr der Druck einer Wassersäule von 132 mm; dabei nahm eine 15% CaCl_2 enthaltende Mischung bei 800° in 2 Stunden einen Stickstoffgehalt von 17,6% an; wurde aber unter 1840 mm Wasserdruck gearbeitet, so stieg unter den gleichen Bedingungen der Stickstoffgehalt auf 19,9%. Dies zeigt, dass zwar ein Druckeinfluss bei der Kalk-

stickstoffbildung vorhanden, dass er aber nur von geringer Bedeutung ist.

Die hier theoretisch erörterten Einflüsse des Chlorcalciums und des Fluorcalciums sind für die technische Darstellung des Kalkstickstoffes offenbar von beträchtlicher Wichtigkeit, da die mit Hilfe dieser Salze zu erreichende Verminderung der Reaktionstemperatur einerseits an Heizmaterial zu sparen gestattet, andererseits aber die bei hoher Temperatur sehr grosse Gefahr des Undichtwerdens der Reaktionsgefässe sehr wesentlich herabsetzt. Es ist nun behauptet worden¹⁾, dass, wenn auch die Temperatur des Beginns einer reichlichen Azotierung durch jene Salze erniedrigt wird, dies praktisch bedeutungslos sei, weil die bei der Stickstoffbindung frei werdende Wärme so gross sei, dass unter allen Umständen beim Arbeiten im grösseren Maassstabe etwa die gleiche, sehr hohe Temperatur im Reaktionsraume eintrete. Wir beabsichtigen, diese Angaben noch einer näheren experimentellen Prüfung zu unterwerfen, um zu einem Urteil auch über die praktische Brauchbarkeit der theoretisch so interessanten Salzzusätze zu gelangen. Dabei werden wir unser Augenmerk auch auf die Frage richten, inwieweit diese Salzzusätze etwa den bisher nur quantitativ verfolgten chemischen Vorgang bei der Stickstoffbindung qualitativ ändern, ob dann die bei Benutzung zusatzfreien Carbids vorwaltende Cyanamidbildung etwa einer Cyanidbildung Platz macht.

Dresden, 8. März 1907.

(Eingegangen: 9. März.)

1) D. R.-P. Nr. 108971.

1) Z. f. Elektroch. 12, 557 (1906).

ÜBER DIE DARSTELLUNG VON ARGON AUS LUFT MIT CALCIUMCARBID.

Von Franz Fischer.

(Vorläufige Mitteilung nach Versuchen von E. B. Maxted und G. Iliovici aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.)

In Nr. 9 des Jahrg. 1907 der Z. f. Elektroch. soeben erschienene Untersuchung von G. Bredig „Ueber Kalkstickstoff“ veranlasst mich zu einer vorläufigen Mitteilung.

Meine Mitarbeiter und ich haben nämlich die Absorption des Stickstoffes durch Calciumcarbid ebenfalls untersucht, aber nicht, wie Bredig, dieser Reaktion selbst willen, sondern weil wir ein Verfahren brauchten, das uns Argon aus Luft auf billigem Wege liefern sollte. Wir haben dazu eine Carbidmischung verwendet, die uns die Gesellschaft für Stickstoffdünger in Westeregeln in entgegenkommendster Weise zur Verfügung gestellt hat, die Mischung enthielt 10% Chlorcalcium.

Im Einklang mit den Angaben der Gesellschaft und den neuesten Untersuchungen von

Bredig haben auch wir beobachtet, dass bereits bei 800°C. das Gemisch Stickstoff äusserst lebhaft absorbiert, während reines Calciumcarbid bei der gleichen Temperatur kaum reagiert. Da auch der Sauerstoff der Luft leicht durch solches Carbidgemisch absorbiert wird, unter Bildung von Calciumoxyd und Abscheidung von Kohle (auch Kohlendioxyd und Kohlenoxyd setzen sich nach Frank [vergl. Chem. Centralbl. 1905, II, 1844] mit Carbid zu Calciumoxyd und Kohle um), so war damit, sobald wir uns von der Richtigkeit unserer Voraussetzungen überzeugt hatten, der Weg gegeben, auf dem wir grosse Mengen von Argon leicht gewinnen konnten.

Erst haben wir mit Porzellanröhren im Heraeusofen, dann mit starkwandigen Eisenröhren im gewöhnlichen Gasofen gearbeitet.