

Über die Herstellung von Calciumcyanamid aus Calciumcarbonat

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Fritz Schnorf
dipl. Ingenieur-Chemiker
von Uetikon am See

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz-David

Leer - Vide - Empty

*Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit*

Herrn Professor Dr. A. Guyer, unter dessen Leitung diese Arbeit entstanden ist, wie auch Herrn Privatdozent Dr. H. Schütze bin ich für ihre wertvollen Ratschläge und das mir stets entgegengebrachte wohlwollende Interesse zu bleibendem Dank verpflichtet.

Inhaltsübersicht

Allgemeiner Teil

	Seite
A. <i>Einleitung</i>	9
I. Geschichtliche Entwicklung der Herstellung von Kalkstickstoff	9
II. Produktion und Verwendung von Kalkstickstoff	10
III. Nachteile der Herstellung von Kalkstickstoff über Calciumcarbid	11
IV. Andere Wege der Calciumcyanamidherstellung	12
B. <i>Literaturübersicht</i>	15
I. Über die Herstellung von Metallcarbaminaten	15
1. Trockene, ohne Lösungsmittel arbeitende Verfahren	15
2. Mit Lösungsmitteln arbeitende Verfahren	15
II. Über die Herstellung von Calciumcyanamid	17
1. Metallcyanamide aus Carbaminaten und Cyanaten	17
2. Calciumcyanamid aus Calciumcarbonat oder Calciumoxyd	19
a) Calciumcyanamid aus Calciumcarbonat und Ammoniak	20
b) Calciumcyanamidherstellung durch Azotierung von Calciumverbindungen mit Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen .enthaltenden Gasen	22
3. Über die Ammoniakzersetzung bei hohen Temperaturen	24

Experimenteller Teil

A. <i>Über die Herstellung von Calciumcarbaminat</i>	29
I. Herstellung der Ausgangsprodukte	29
1. Ammoniumcarbaminat	29
2. Calciumhydroxyd	30
II. Herstellung von Calciumcarbaminat	31
1. Analysenmethoden	31
2. Calciumcarbaminat	31
3. Kristalline Einlagerung von Ammoniak an Stelle von Wasser	33
4. Berechnung der Zusammensetzung der erhaltenen Calciumcarbaminat	35
B. <i>Über die Herstellung von Calciumcyanamid</i>	38
I. Apparatives und Allgemeines	38
II. Ammoniakzersetzung im Quarzrohrföfen	39

	Seite
III. Analysenmethoden	42
IV. Herstellung von Calciumcyanamid durch Zersetzung von Calciumcarbaminat im Ammoniakstrom	43
1. Das Verhalten von Calciumcarbaminat bei Temperaturen bis 200 ° C	43
2. Variierung der Zersetzungstemperatur von 150—850 ° C	45
3. Variierung der Reaktionszeit	48
4. Variierung der Ammoniakströmungsgeschwindigkeit	49
5. Einfluß von Aufheizungsgeschwindigkeit und Überhitzung auf die Calciumcyanamidausbeute	51
6. Variierung der Versuchszeit bei verschiedenen Reaktions-temperaturen	52
7. Die Umwandlung der Cyanate in Cyanamide	54
8. Zusammenfassung	56
V. Azotierung von durch Zersetzung organischer Calciumsalze hergestelltem Calciumcarbonat im Ammoniakstrom	58
1. Azotierung von Calciumoxalat	58
2. Azotierung von Calciumtartrat	59
VI. Azotierung von Calciumcarbonat im Ammoniakstrom	61
1. Variierung der Reaktionstemperatur	61
2. Einfluß von Korngröße und Schichtdicke	63
3. Azotierung von Calcit und Aragonit	63
4. Azotierung des Zersetzungsproduktes von Calciumcarbonat-hexahydrat	64
5. Azotierung von aus Carbid Schlamm hergestelltem Calciumcarbonat	64
6. Tabellarische Zusammenstellung der durch die Azotierung verschiedener Calciumcarbonate erhaltenen Resultate	66
7. Bestimmung des Schüttgewichtes der zur Azotierung verwendeten Calciumcarbonate	67
8. Azotierung von Calciumcarbonat-Calciumsulfat-Gemischen	68
VII. Berechnung der Zusammensetzung der Azotierungsprodukte von Calciumcarbonat	69
1. Zusammensetzung der Azotierungsprodukte von Calciumcarbonat I	70
2. Zusammensetzung der Azotierungsprodukte von Calciumoxalat	72
VIII. Zusammenfassende Betrachtung der Azotierung von Calciumcarbonaten im Ammoniakstrom	73
IX. Azotierung von Calciumcarbonat im Ammoniak-Kohlenmonoxyd-Strom	76
C. Zusammenfassung	78

Allgemeiner Teil

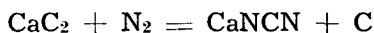
.

Leer - Vide - Empty

A. Einleitung

I. Geschichtliche Entwicklung der Herstellung von Kalkstickstoff

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts beschäftigten sich *Adolph Frank* und *Nikodem Caro* mit Versuchen zur Bindung des Luftstickstoffes an Erdalkalicharbide. Ihr Ziel bildete die Herstellung von Cyaniden, die damals einen sehr guten Absatz in der neu in die Metallurgie eingeführten, zur Gold- und Silbergewinnung verwendeten Cyanidlaugerei von *MacArthur* und *Forrest* fanden¹. Das gewünschte Cyanid konnte aber nicht direkt erhalten werden. Aus Calciumcarbid und Stickstoff entstand Calciumcyanamid, das durch Schmelzen mit Soda, später auch mit Kochsalz, unter Wiederaufnahme des abgeschiedenen Kohlenstoffs in Cyanid übergeführt wurde².



Bald eröffneten sich dem Kalkstickstoff — so wurde das Gemenge von Calciumcyanamid und Kohle genannt — neue Verwendungsmöglichkeiten. Durch die Hydrolyse des Calciumcyanamids mit überhitztem Wasserdampf gelang die Realisierung der ersten großtechnischen Ammoniaksynthese:



Sie wurde aber nach dem ersten Weltkrieg durch die direkte Ammoniaksynthese aus den Elementen verdrängt und wird heute nicht mehr ausgeführt. Die sehr früh entdeckte gute Eignung des

¹ *Neumann*, Lehrbuch der chem. Technologie, 2, 665, Berlin 1939. *Kirk-Othmer*, *Encycl. of Chem. Techn.*, 4, 663, New York 1949.

² *Franck*, *Makkus*, *Janke*, Kalkstickstoff, S. 4, Stuttgart 1931. *Curtis*, *Fixed Nitrogen*, S. 302, New York 1932.

Kalkstickstoffes als Stickstoffdünger führte zu dessen ausgedehnten Verwendung in der Landwirtschaft.

1905 wurde die erste Fabrik zur Herstellung von Kalkstickstoff in Betrieb genommen. Die Azotierungsretorten mußten von außen geheizt werden, was einen unerträglich hohen Materialverbrauch und sehr unregelmäßig zusammengesetzte Reaktionsprodukte bedingte. Erst durch die Einführung der «Initialzündung», bei der die exotherme Reaktion zwischen Calciumcarbid und Stickstoff durch eine im Innern des Azotierungstopfes angebrachte, hochoberhitzte Kohlelektrode in Gang gebracht wird, wurde das Frank-Caro-Verfahren wirtschaftlich durchführbar (1908).

Ebenfalls im Jahre 1905 wurde die Kalkstickstoff-Fabrikation nach dem von *Polzenius* entwickelten Verfahren aufgenommen. Dieser hatte festgestellt, daß durch Beimischung von Erdalkalihalogeniden die Reaktionstemperatur für eine technisch brauchbare Geschwindigkeit der Stickstoffaufnahme von 1000—1100° auf 750—800° gesenkt werden kann. Die Azotierung vollzieht sich in einem Tunnelofen, in den das Calciumcarbid in kleinen Wagen eingeführt wird. Die technische Vervollkommnung dieses Verfahrens ist *Krauß* zu verdanken.

Die Hauptmenge des Kalkstickstoffes wird heute noch nach den beiden Verfahren von *Frank-Caro* und *Polzenius-Krauß* hergestellt, die, obwohl vielfach verbessert, im Prinzip gleich geblieben sind.

Daneben haben auch noch einige andere Typen von Azotierungsöfen Verwendung gefunden. So der horizontale Drehrohr-ofen³ und der einem Herreshoff-Pyritröstofen gleichende *Carlson-ofen*⁴.

II. Produktion und Verwendung von Kalkstickstoff⁵

Es bestehen heute auf der ganzen Welt ungefähr 50 Fabriken, die zusammen eine Kapazität von rund 500 000 t Stickstoff pro Jahr (entspr. 2,5 Millionen Tonnen Kalkstickstoff) aufweisen. Die folgenden Zahlen geben einen kurzen Ueberblick über die Entwicklung der Kalkstickstoffproduktion:

³ *Kirk-Othmer*, loc. cit., S. 668.

⁴ *Franck, Makkus, Janke*, loc. cit., S. 27.

⁵ *Franck, Makkus, Janke; Neumann; Kirk-Othmer*, alle loc. cit.

Tabelle 1

Produktion von Kalkstickstoff

Jahr	t Stickstoff
1905/06	Beginn der Produktion
1909	2 300
1914	41 500
1918	89 100
1925	167 400
1929	254 100
1931	125 700
1934	215 700
1937	314 000
1947	265 000

Die Kalkstickstoffindustrie deckt damit zwischen 10 und 20 % des Weltstickstoffkonsums.

Ungefähr 70 % der Kalkstickstoffproduktion werden von der Landwirtschaft aufgenommen. Hier wird er vor allem als Stickstoffdünger gebraucht, daneben aber bei Anwendung größerer Mengen pro Flächeneinheit auch als Unkrautvertilgungsmittel und zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen und -krankheitserregern verwendet.

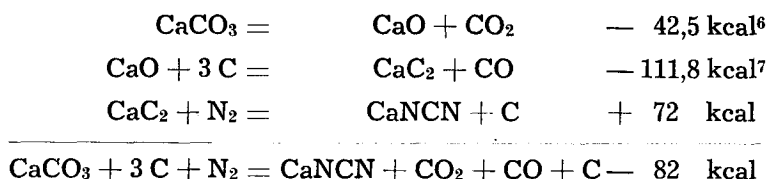
30 % werden in der chemischen Industrie weiterverarbeitet. Die wichtigsten Verwendungsgebiete sind die Herstellung von Cyaniden durch Schmelzen mit Kochsalz («Schmelzcyanide») und von Cyanamidderivaten (Dicyandiamid, Melamin, Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidinsalze). Die Ammoniaksynthese durch Hydrolyse von Kalkstickstoff ist nur noch von historischem Interesse.

III. Die Nachteile der Herstellung von Kalkstickstoff über Calciumcarbid

Der handelsübliche Kalkstickstoff enthält 60—65 % Calciumcyanamid. Seine wichtigsten und unerwünschten Verunreinigungen sind 15—20 % Calciumoxyd (aus dem zur Azotierung ver-

wendeten 80—85 %igen Calciumcarbid herrührend) und 11—13 % Kohlenstoff, der hauptsächlich in der Form von Graphit vorhanden ist.

Vom energetischen Standpunkt aus gesehen ist die gebräuchliche Kalkstickstoffsynthese nicht als günstig anzusprechen. Die Vorstufen des Verfahrens (Kalkbrennen und Carbidfabrikation) sind sehr große Energieverbraucher.



Krase⁸ gibt in einer Aufstellung den Energieverbrauch des Verfahrens an. Es seien davon die Hauptposten, in Prozenten der total benötigten Energie, aufgeführt:

Carbidherstellung	71,6 %
Kalkbrennen	19,1 %
Stickstoffherstellung	4,9 %
Carbidmahlen	1,3 %
Kalkstickstoffmahlen	0,8 %
Kalkstickstoffherstellung	0,6 %

Wie die oben aufgeführten Gleichungen zeigen, entstehen auch bei rein stöchiometrischer Umsetzung Nebenprodukte. Dadurch gehen zwei Drittel des in den Prozeß eingeführten Kohlenstoffs ungenützt verloren.

IV. Andere Wege der Calciumcyanamidherstellung

Die zahlreichen Nachteile der Kalkstickstoffherstellung über Calciumcarbid verursachten ein reges Interesse für energetisch günstiger liegende Prozesse. Zwei Verfahrensgruppen zur Calciumcyanamidfabrikation wurden, hauptsächlich in den Jahren 1920—1935, bearbeitet und patentiert:

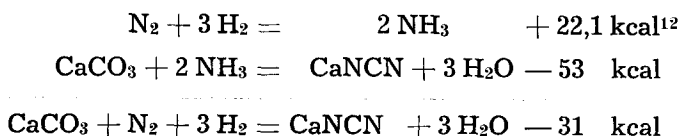
⁶ Neumann, loc. cit. 1, 499.

⁷ Franck, Makkus, Janke, loc. cit. S. 120, 147.

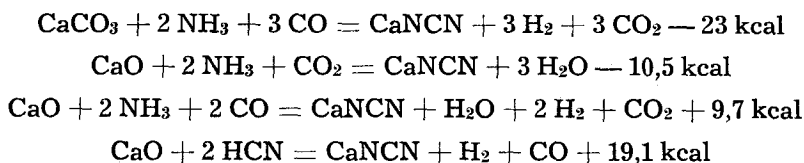
⁸ Krase, in Curtis, loc. cit. S. 310.

1. Unter Umgehung des Kalkbrennens und der Carbidherstellung wird versucht, Calciumcyanamid direkt aus den Ausgangsstoffen (Calciumcarbonat, Kohle und Stickstoff) zu erhalten⁹. Calciumcarbonat wird in verschiedenen Vorschlägen ersetzt durch Calciumsulfat¹⁰ oder durch Calciumphosphat¹¹. Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Phosphor oder Phosphorpentoxyd könnten dann als wichtige Nebenprodukte gewonnen werden.
2. Calciumcarbonat oder Calciumoxyd werden bei 500—900° durch Behandlung mit Stickstoffverbindungen enthaltenden Gasen oder mit Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen enthaltenden Gasmischen in Calciumcyanamid übergeführt. Diese Verfahren werden in der Literaturübersicht näher besprochen werden.

In Bezug auf die Wärmetönungen weisen diese Verfahren, wie die untenstehenden Reaktionsgleichungen zeigen, gegenüber der üblichen Synthese von Calciumcyanamid erhebliche Vorteile auf:



Auch die folgenden Reaktionen seien noch angeführt:¹³



⁹ Erlwein, Z. angew. Ch. 16, 535 (1903), Z.El.Ch. 12, 551 (1906). Société d'Etudes Chimiques pour l'Industrie, Schweiz. P. 140 729 (1929). Frank und Caro, D.R.P. 620 888 (1930), 665 906 (1931).

¹⁰ Niedenzu, E.P. 166 887 (1921).

¹¹ Frank und Caro, D.R.P. 609 730 (1930). D.R.P. 616 988 (1931).

¹² Remy, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 1, 532, Leipzig 1939.

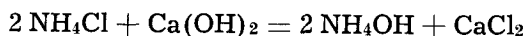
¹³ Franck und Heimann, Z.angew.Ch. 44, 372 (1931). Frank und Caro, D.R.P. 608 621 (1931). Franck und Freitag, Z.El.Ch. 38, 240 (1932). Wojtkiewicz, Dissertation ETH., S. 41, 48, Zürich 1946.

Bei der Betrachtung der Umsetzung von Calciumcarbonat mit Ammoniak, die in der vorliegenden Arbeit näher untersucht wird, ist auch als günstig anzusehen, daß bei quantitativem Umsatz im Reaktionsprodukt keinerlei störende Nebenprodukte auftreten.

Einer der größten Nachteile dieser Verfahren liegt in der durch die Reaktionstemperatur bedingten hohen Ammoniakzerlegung.

Bei vielen großtechnischen Prozessen fallen calciumhaltige Nebenprodukte an, die eventuell in den oben angeführten Verfahren Verwendung finden könnten:

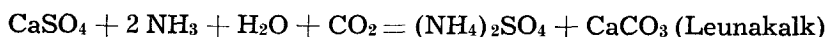
- a) *Calciumchlorid* entsteht im Solvay-Soda-Prozeß bei der Regeneration des Ammoniaks mit Calciumhydroxyd



- b) *Calciumhydroxyd* ist ein Produkt der Acetylenherstellung aus Calciumcarbid



- c) Bei der Ammoniumsulfatherstellung nach dem Gips-Ammoniumsulfat-Verfahren entsteht eine äquivalente Menge *Calciumcarbonat*



Die Calciumcarbidherstellung im elektrischen Ofen ist mit einer sehr starken Rauch- und Staubentwicklung verbunden. Nach *Waeser*¹⁴ fallen 5—100 kg Flugstaub pro Tonne Carbid an, dessen Hauptbestandteile *Calciumcarbonat* und *Calciumoxyd* sind.

Die heute immer noch ausgeführte Kaustizierung der Soda mit Calciumhydroxyd ergibt ebenfalls *Calciumcarbonat*



¹⁴ *Waeser*, Koll. Z. 65, 379 (1933).

B. Literaturübersicht

I. Über die Herstellung von Metallcarbaminaten

Ueber die Metallsalze der Carbaminsäure sind nur wenige, meistens aus dem 19. Jahrhundert stammende wissenschaftliche Arbeiten vorhanden. Etwas umfangreicher, aber auch nicht bedeutend, ist die diese Verbindungen behandelnde Patentliteratur.

Man kann die zur Herstellung der Metallcarbaminat dienenden Methoden in zwei Gruppen einteilen:

1. Trockene, ohne Lösungsmittel arbeitende Verfahren

Zwei Patente behandeln die Darstellung von Metallcarbaminaten durch Erwärmung einer Mischung von Metalloxyden¹⁵ oder Metallchloriden¹⁶ mit Ammoniumcarbaminat im Ammoniakstrom oder im indifferenten Gasstrom auf 60—80°.

2. Mit Lösungsmitteln arbeitende Verfahren

Alle diese Herstellungsmethoden beruhen auf dem Prinzip der doppelten Umsetzung einer Metallverbindung (z. B. eines Calciumsalzes) mit Ammoniak und Kohlendioxyd oder mit ammoniak- und kohlendioxydhaltigen Salzen in verschiedenen Lösungsmitteln. *Carius*¹⁷ und *Divers*¹⁸ setzten Ammoniumcarbaminat mit Calciumchlorid in wässrigen, ammoniakalischen Lösungen zu Calciumcarbaminat um. *Drechsel*¹⁹ erhielt Calciumcarbaminat durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine wässrige, ammoniakhaltige Aufschlammung von Calciumhydroxyd.

*Sztachelski*²⁰ stellte Calciumcarbaminat durch Zugabe von Ammoniumcarbaminat in ammoniakgesättigte, wässrige Lösungen oder Suspensionen von Calciumverbindungen her. Bei Verwen-

¹⁵ *I. G. Farbenindustrie*, D.R.P. 541 452 (1929).

¹⁶ *Seferowitsch und Friedmann*, Russ.P. 48 267 (1936).

¹⁷ *Carius*, A. 137, 108 (1866).

¹⁸ *Divers*, Soc. 23, 230 (1870).

¹⁹ *Drechsel*, J.pr. [2] 16, 188 (1877).

²⁰ *Sztachelski*, Dissertation ETH., S. 40, 47, Zürich 1945.

dung einer Suspension von Calciumhydroxyd und einer Reaktions-
temperatur von 20° erhielt er ein Calciumcarbaminat I, das — wie
auch schon *Drechsel* festgestellt hatte — ein Mol Kristallwasser
enthält. Beim Arbeiten mit einer Lösung von Calciumchlorid und
einer Reaktionstemperatur von ungefähr 30° entstand das kristall-
wasserreichere, unbeständigere Calciumcarbaminat II.

In ähnlicher Weise wird gemäß D.R.P. 527 861²¹ vorgegangen:
Eine wässerige, mit Ammoniak (eventuell unter Druck) gesättigte
Lösung von Ammoniumcarbaminat wird unterhalb 30° mit Calcium-
verbindungen (Calciumhydroxyd, Calciumchlorid) versetzt.
Durch Tiefkühlung wird Calciumcarbaminat abgeschieden. Je
nach Ammoniakkonzentration soll es kristallwasserhaltig oder
ohne Kristallwasser ausfallen.

In F. P. 751 346²² wird zur Vermeidung der Hydrolyse der
Carbaminat unterhalb 10° gearbeitet. Die Herstellung der Car-
baminat erfolgt durch Zugabe von Ammoniumcarbaminat oder
durch Einleiten von Kohlendioxyd und Ammoniak in wässerige,
ammoniakhaltige Metallsalzlösungen (z. B. Calciumchlorid).

An Stelle von wässerigen, ammoniakhaltigen Lösungen wird
auch die Verwendung von flüssigem Ammoniak, ammoniakgesät-
tigtem Formamid, Methanol, Aethanol und Aceton vorgeschlagen.

So wird durch Einleiten von Ammoniak und Kohlendioxyd in
Lösungen von Calciumchlorid²³ oder in Suspensionen von Cal-
ciumhydroxyd²⁴ in ammoniakgesättigten niederen Alkoholen oder
Formamid Calciumcarbaminat ausgefällt.

Nach D. R. P. 640 390²⁵ werden Lösungen von Calciumver-
bindungen und von Ammoniumcarbaminat in flüssigem Ammo-
niak oder organischen Lösungsmitteln zusammengegeben. Es
findet eine Umsetzung zu Calciumcarbaminat statt.

Nach A. P. 1 983 041²⁶ arbeitet man zweckmäßig mit Lösungen
von Erdalkalisalzen in flüssigem Ammoniak, in Gegenwart von
10—100 % Wasser. Durch Einleiten von Kohlendioxyd werden die
Carbaminat gebildet und durch Zusatz organischer Lösungs-
mittel abgeschieden.

²¹ *Frank und Caro*, D.R.P. 527 861 (1929).

²² *Mathieson Alkali Works*, F.P. 751 346 (1933).

²³ *I. G. Farbenindustrie*, D.R.P. 528 464 (1928).

²⁴ *I. G. Farbenindustrie*, D.R.P. 535 526 (1929).

²⁵ *I. G. Farbenindustrie*, D.R.P. 640 390 (1928).

²⁶ *Mathieson Alkali Works*, A.P. 1 983 041 (1932).

Ähnliche Verfahren ohne prinzipiell große Unterschiede werden noch in einigen anderen Patenten geschützt²⁷.

II. Über die Herstellung von Calciumcyanamid

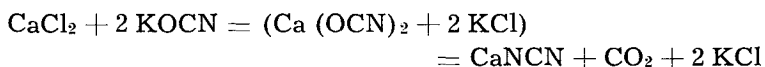
In der Einleitung wurde erwähnt, daß sich Calciumcyanamid durch Erhitzen von Calciumverbindungen in einem Stickstoff- und eventuell auch Kohlenstoffverbindungen enthaltenden Gasstrom herstellen läßt. Diese Verfahren sollen etwas eingehender besprochen werden.

1. Metallcyanamide aus Carbaminaten und Cyanaten

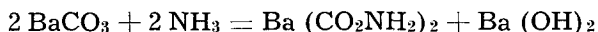
Wie schon *Drechsel*²⁸ festgestellt hat, entsteht durch Erhitzen von Calciumcarbaminat Calciumcyanamid.



Er fand²⁹, daß auch Bildungsgemische von Calciumcyanat (Calciumchlorid und Kaliumcyanat, an Stelle des in fester Form nicht rein herstellbaren Calciumcyanates) beim Erhitzen neben wenig Carbonat Cyanamid geben.



*Pfleger*³⁰ war der Auffassung, daß sich auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bariumcarbonat bei erhöhter Temperatur zunächst Bariumcarbaminat bildet.



²⁷ *Stickstoffwerke GmbH.*, D.R.P. 529 601 (1926). *I. G. Farbenindustrie*, D.R.P. 608 468 (1928). *I. G. Farbenindustrie*, D.R.P. 639 528 (1928). *Mathieson Alkali Works*, F.P. 756 653 (1933).

²⁸ *Drechsel*, loc. cit. S. 206.

²⁹ *Drechsel*, J. pr. [2] 21, 77 (1880).

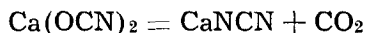
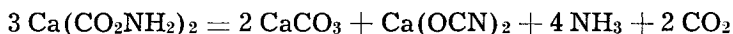
³⁰ *Pfleger* in D.R.P. 139 456 (1901) der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt.

Dieses wird durch weitere Temperaturerhöhung über Bariumcyanat in Bariumcyanamid umgewandelt.



Er erwähnte ferner noch, daß auch Bleicarbonat bei ca. 380° im Ammoniakstrom in Bleicyanamid übergeführt wird. Für diese Reaktion schlug er denselben Reaktionsmechanismus vor.

Eine andere Formulierung der thermischen Calciumcarbaminatzersetzung gab *Franck*³¹.



Es entstehen also aus drei Mol Carbaminat zwei Mol Carbonat und nur 1 Mol Cyanat, das sich bei weiterem Erhitzen auf 600—800° in Cyanamid umwandelt. Unter der Annahme, daß sich dabei alles Calciumcarbonat in Calciumoxyd zersetzt, beträgt der maximale Stickstoffgehalt des Reaktionsproduktes nur 14,6 %.

*Perret*³² führte einige Versuche über die Azotierung von Calciumcarbaminat im Ammoniakstrom durch. Bei einer Reaktionstemperatur von 750° erzielte er im Reaktionsprodukt einen Cyanamidgehalt von 81 %. Er glaubte, daß dieser hohe Calciumcyanamidgehalt der Azotierung des sehr fein verteilten Calciumcarbonates, das sich bei der Carbaminatzersetzung bildet, zuzuschreiben ist.

Verschiedene Patentschriften befassen sich ebenfalls mit der Calciumcyanamidherstellung aus Calciumcarbaminat. Nach E. P. 328 743³³ wird Calciumcarbaminat zur Umwandlung in Calciumcyanamid auf 550—900° erhitzt. Wichtig ist die schnelle Wegführung der bei der Reaktion entstehenden Gase (Wasserdampf, Kohlendioxyd) durch Anwendung eines Unterdruckes oder indem man Gase, die keine oder eine günstige Wirkung auf den Reaktionsverlauf haben (Stickstoff, Ammoniak, Kohlenmonoxyd) über

³¹ *Franck*, in *Franck, Makkus, Janke*, loc. cit. S. 170.

³² *Perret*, Bull. Soc. Chim. Mulhouse 99, 10 (1933).

³³ *I. G. Farbenindustrie*, E.P. 328 743 (1929).

das Reaktionsprodukt leitet. Zur Verminderung des Einflusses allfällig anwesender, die Ammoniakzersetzung katalysierender Substanzen (Eisen, Nickel) kann auch etwas Schwefelwasserstoff dem Gasstrom beigemischt werden. In den angeführten Beispielen wird im Ammoniakstrom bei 700—800° ein Reaktionsprodukt mit 14 % Stickstoff erhalten. Unter Verwendung eines Ammoniak-Kohlenmonoxyd-Gemisches (4 : 1) beträgt der Stickstoffgehalt des Azotierungsproduktes bei 650° 28—30 %.

*Frank und Caro*³⁴ patentierten die Umwandlung von Calciumcarbaminat in Calciumcyanamid bei 600—800° in einem Strom von Ammoniak, Ammoniak und Kohlendioxyd oder Ammoniak und Kohlenmonoxyd. Das Carbaminat kann auch in zwei Stufen in das Cyanamid übergeführt werden: zuerst wird es im Vakuum oder in einem Stickstoffstrom zu einem niedrigprozentigen Produkt zersetzt, um dann anschließend bei einer 200° höheren Temperatur (6—800°) aufazotiert zu werden.

In D. R. P. 528 464²³, das sich hauptsächlich mit der Herstellung von Calciumcarbaminat befaßt, wird erwähnt, daß sich dieses durch Erhitzen in Ammoniakatmosphäre gut in Calciumcyanamid überführen läßt.

Gemäß F. P. 708 166³⁵ können Calciumoxyd oder Calciumcarbonat durch Behandlung mit Cyansäure oder Cyansäure bildenden Stoffen bei 550—800° mit guter Ausbeute in Calciumcyanamid übergeführt werden. In einem Beispiel wird angeführt, daß bei 600° aus Calciumoxyd im Cyansäurestrom ein 60prozentiges Calciumcyanamid erhalten werden kann. Das Zusatzpatent 39 563³⁶ schützt die Verwendung von Calciumcarbaminat im gleichen Verfahren.

2. Calciumcyanamid aus Calciumcarbonat oder Calciumoxyd

Calciumcyanamid kann aus Calciumoxyd, -hydroxyd, -carbonat, -formiat oder andern beim Erhitzen Calciumoxyd gebenden Verbindungen durch Azotierung in einem Strom von Ammoniak, Ammoniak und Kohlendioxyd, Ammoniak und Kohlenmonoxyd, Ammoniak und Kohlenwasserstoffen, Blausäure, Dicyan oder Cyansäure hergestellt werden. Nach *Franck*³⁷ führen alle «pyro-

³⁴ *Frank und Caro*, D.R.P. 591 039 (1929).

³⁵ *I. G. Farbenindustrie*, F.P. 708 166 (1930).

³⁶ *I. G. Farbenindustrie*, F.P. 39 563 (1930).

³⁷ *Franck*, in *Franck, Makkus, Janke*, loc. cit. S. 141.

genen Reaktionen» oberhalb ca. 500⁰, bei denen Calcium, Kohlenstoff und gebundener Stickstoff zusammengebracht werden, zu Calciumcyanamid, ebenso wie aus Calcium, Kohlenstoff und Sauerstoff Calciumcarbonat entsteht. Calciumcyanamid scheint im Temperaturgebiet oberhalb 500⁰ das bevorzugte Produkt zu sein.

a) Calciumcyanamid aus Calciumcarbonat und Ammoniak:

Das erste sich mit dieser Reaktion befassende Patent ist das schon erwähnte D. R. P. 139 456³⁰, nach dem man bei schwacher Glühhitze Ammoniak auf Erdalkalicarbonate einwirken läßt.

Nach einem langen Unterbruch gewann diese Umsetzung um die Mitte der Zwanzigerjahre wieder einige Beachtung:

Frank und *Caro*³⁸ schützen sich die Einwirkung von Ammoniak, bei gewöhnlichem oder erhöhten Druck, auf Calciumcarbonat bei Reaktionstemperaturen von 650—800⁰. Sie stellen fest, daß eine Steigerung der Ammoniakströmungsgeschwindigkeit eine Senkung der Reaktionstemperatur erlaubt. Wichtig ist die Abwesenheit von die Ammoniakzersetzung fördernden Stoffen, wie Eisen und Nickel. Zuschläge von Alkali- und Erdalkalihalogeniden, -sulfaten und -carbonaten sollen eine günstige Wirkung ausüben.

Im Poln. P. 14 690³⁹ wird ebenfalls der Zusatz von Alkali- oder Magnesiumsulfat empfohlen. Die Gegenwart dieser Schwefelverbindungen soll eine Verminderung der Ammoniakzersetzung durch das im Calciumcarbonat enthaltene Eisenoxyd zur Folge haben.

*Raitzyne*⁴⁰ azotiert Calciumcarbonat bei 600—800⁰ im Ammoniakstrom. Aus dem überschüssigen Ammoniak, dem bei der Reaktion entstehenden Wasser und dem von der Carbonatdissoziation herrührenden Kohlendioxyd stellt er gleichzeitig noch Ammoniumcarbonat her. Als reaktionsfördernden Zusatz empfiehlt er u. a. Eisen (!).

Nach E. P. 279 419⁴¹ wird die Reaktion unter einem Druck von 3—10 at durchgeführt. Es können auch inerte Gase (Stickstoff) oder Wasserstoff dem Ammoniak beigelegt werden.

*Wittek*⁴² will eine Verminderung der Ammoniakzersetzung dadurch erreichen, daß er mit dem Ammoniak noch ein Gas-

³⁸ *Frank* und *Caro*, D.R.P. 567 896 (1926).

³⁹ *Blaszak*, Poln. P. 14 690 (1929).

⁴⁰ *Raitzyne*, F.P. 628 303 (1926), F.P. 32 584 (1926).

⁴¹ *Frank* und *Caro*, E.P. 279 419 (1926).

⁴² *Wittek*, D.R.P. 574 357 (1930).

gemisch von Wasserstoff und Stickstoff im ungefähren Verhältnis 3:1 über das Calciumcarbonat leitet. Kohlendioxyd und Wasserdampf sollen als schädlich wirkende Gase rasch entfernt werden. Zur Beseitigung des entstehenden Reaktionswassers wird die Zumischung von Kohlenstoff, kohlenstoffhaltigen Produkten oder Phosphorpentoxyd empfohlen⁴³.

Auch von andern Patentnehmern⁴⁴ wird der Zusatz von festem Kohlenstoff in irgend einer Form (Holzkohle, Koks, Anthrazit) geschützt.

Perret³² azotierte aus Calciumhydroxyd hergestelltes Calciumcarbonat in einem elektrischen Röhrenofen im Ammoniakstrom. Er erhielt bei einer Reaktionszeit von 6 Stunden folgende Ausbeuten:

Reaktionstemperatur	475°	1 % Calciumcyanamid
Reaktionstemperatur	580°	37 % Calciumcyanamid
Reaktionstemperatur	750°	65 % Calciumcyanamid

Nach Recarbonisierung eines 63 % Calciumcyanamid (Rest: Calciumoxyd) enthaltenden Produktes mit Ammoniumcarbonat stieg der Cyanamidgehalt bei anschließender nochmaliger Azotierung auf 75 %. Die Ausbeute wird also offensichtlich durch den Kohlendioxydverlust infolge Carbonatdissoziation beschränkt.

Er stellte auch fest, daß Beimengungen von Wasserstoff zum Ammoniak und von Eisen oder Nickel zum Calciumcarbonat den Calciumcyanamidgehalt des Reaktionsproduktes stark herabsetzen. Bei 750°, einer Reaktionszeit von sechs Stunden und in einem Gasstrom von Ammoniak und Wasserstoff (1:1) ergaben sich nur 6 % Calciumcyanamid. Es konnte nachgewiesen werden, daß der Wasserstoff mit dem Calciumcyanamid unter Ammoniakbildung reagiert. Bei Zumischung von 2 % Eisen lag der Calciumcyanamidgehalt, wiederum bei einer Reaktionstemperatur von 750°, unterhalb 10 % und bei einer Beimischung von 2 % Nickel sogar unter 1 %.

Wojtkiewicz⁴⁵ stellte ebenfalls Versuche über die Azotierbarkeit von Calciumcarbonat mit Ammoniak an. Er erzielte folgende Resultate:

⁴³ Frank und Caro, E.P. 338 023 (1929).

⁴⁴ Soc. d'Etudes Chim. pour l'Industrie und de Luserna, F.P. 687 129 (1929). Breslauer und de Luserna, Can. P. 308 444 (1930).

⁴⁵ Wojtkiewicz, loc. cit., S. 62, 65.

Tabelle 2

Azotierung von Calciumcarbonat im Ammoniakstrom

Reaktionszeit in Stunden	Stickstoffgehalt in %	
	700°	800°
5	15,5	8,4
7	19,7	11,5
12	20,0	13,8

b) Calciumcyanamidherstellung durch Azotierung von Calciumverbindungen mit Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen enthaltenden Gasen:

Da sich die vorliegende Arbeit nur wenig mit diesen Verfahren abgibt, seien sie etwas kürzer zusammengefaßt. Eine ausführliche Besprechung eines großen Teiles dieser Literatur hat Wojtkiewicz⁴⁶ gegeben.

Calciumcyanamid wird durch die Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Calciumoxyd oder oxydgebende Verbindungen erhalten⁴⁷. Nach dem erstgenannten Patent entsteht bei 750—850° bei einer Reaktionszeit von zwei Stunden ein weißes Calciumcyanamid von über 99 % Gehalt.

An Stelle von Cyanwasserstoff kann Dicyan verwendet werden⁴⁸.

Hartmann und Eckelmann⁴⁹ sind der Ansicht, daß auch bei der Verwendung von Blausäure die Reaktion über Dicyan als Zwischenprodukt verläuft.

Ersetzt man den Cyanwasserstoff durch Blausäure-Bildungsgemische (Ammoniak und Kohlenmonoxyd), so erhält man eben-

⁴⁶ Wojtkiewicz, loc. cit., S. 11—28.

⁴⁷ Stickstoffwerke GmbH., D.R.P. 481 790 (1926). E.P. 352 468 (1929). Frank und Caro, A.P. 1 745 350 (1930). Wittek, D.R.P. 588 761 (1930).

⁴⁸ I. G. Farbenindustrie, D.R.P. 549 030 (1930).

⁴⁹ Hartmann und Eckelmann, Z. anorg. Ch. 257, 183 (1948).

falls fast quantitative Umsetzungen⁵⁰. Die bei der Verwendung von Blausäure bei tieferen Temperaturen beobachtete Bildung von Calciumcyanid tritt aber hier nicht auf.

Zahlreiche Bearbeitungen fand auch die Verwendung von Ammoniak-Kohlendioxid-Gemischen zur Azotierung von Calciumverbindungen⁵¹.

*Perret*⁵², der auch einige Versuche in dieser Richtung ausführte, erhielt bei 750° und einer sechsständigen Reaktionszeit in einem Ammoniak-Kohlendioxid-Strom (1:1) ein Produkt mit 68 % Calciumcyanamid.

Die besten Resultate sind von *Nagai* und *Yamaguti*⁵² erzielt worden. Bei 750—800° und 5—10 % Kohlendioxid im Ammoniak betrug der Calciumcyanamidgehalt ihres Azotierungsproduktes von reinem Calciumcarbonat ungefähr 95 %.

Die Versuche von *Wojtkiewicz*⁵³ ergaben als bestes Resultat ein 83 %iges Calciumcyanamid bei 775—855°, einem Ammoniak-Kohlendioxid-Verhältnis von 5:1 und einer Reaktionszeit von 16 Stunden. Er untersuchte auch die Wirksamkeit von verschiedenen Zusätzen zum Calciumcarbonat. Mit 1 % Holzkohle, 1—5 % Magnesiumoxyd, Magnesiumcarbonat, Calciumsilikat, Aluminiumsilikat oder einem Gemisch von Calcium- und Aluminiumsilikat wurden bei gleicher Reaktionstemperatur und einer achtständigen Reaktionszeit 30—32,5 % Stickstoff = 86—93 % Calciumcyanamid im Reaktionsprodukt erhalten.

Auch die Verwendung von aus Ammoniak und Kohlenwasserstoffen bestehenden Gasmischungen zur Azotierung von Calcium-

⁵⁰ *Frank* und *Caro*, D.R.P. 467 479 (1926), 575 748 (1926). D.R.P. 512 640 (1929). E.P. 281 611 (1927). *Soc. d'Etudes Chim. pour l'Industrie*, Schweiz. P. 139 823 (1928). *Wittek*, D.R.P.-Anmeldung W 85 078 (1931). *Perret* und *Krawczinski*, *Helv.* 15, 1009 (1932). *Perret*, loc. cit., S. 20. *Postnikow* et al., *J. Chem. Ind. (Moskau)* 12, 795 (1935). Ref.: C.A. 30, 1187 (1936). *J. Applied Chem. (Moskau)* 10, 821 (1937). Ref.: C.A. 32, 2272 (1938).

⁵¹ *Frank* und *Caro*, D.R.P. 558 942 (1928), 608 621 (1931). *I. G. Farbenindustrie*, D.R.P. 558 856 (1929). *Wittek*, D.R.P.-Anm. W 83 505 (1929), D.R.P. 583 476 (1929), E.P. 364 225 (1930). *Union Chimique Belge*, F.P. 678 006 (1929). *Guillissen* und *Union Chimique Belge*, E.P. 326 117 (1929). *Bayer. Stickstoffwerke*, D.R.P. 654 235 (1931), D.R.P. 684 942 (1931), 641 818 (1933). *E. I. Du Pont de Nemours*, A.P. 2 413 469 (1946).

⁵² *Nagai* und *Yamaguti*, *J. Soc. Chem. Ind. Japan* 43, 219, 361 (1940). Ref.: C.A. 35, 1584, 3395 (1941).

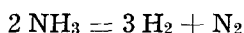
⁵³ *Wojtkiewicz*, loc. cit., S. 62—86.

oxyd oder beim Erhitzen oxydbildenden Verbindungen wurde geschützt⁵⁴.

Wittek⁵⁵ patentierte die Beimischung von Kohlenwasserstoffen zu Gemischen von Ammoniak und Kohlendioxyd oder Ammoniak und Kohlenmonoxyd.

3. Über die Ammoniakzersetzung bei hohen Temperaturen

Da das Gleichgewicht der Ammoniakbildung



oberhalb 400° zu über 99 % auf der Stickstoff-Wasserstoff-Seite liegt⁵⁶, ist es sehr wichtig, daß beim Arbeiten mit Ammoniak Konstruktionsmaterialien verwendet werden, die einen möglichst kleinen katalytischen Einfluß auf den Ammoniakzerfall aufweisen. Es liegt immer nur an der zu langsamen Gleichgewichtseinstellung, bzw. an der zu großen Strömungsgeschwindigkeit, wenn bei den zur Calciumcyanamidherstellung benötigten Temperaturen (über 600°) keine vollständige Ammoniakzersetzung eintritt.

Verschiedene Patente weisen Vorschläge für die Ammoniakzersetzung wenig beeinflussende Konstruktionsmaterialien auf:

Keramische Materialien oder Quarz⁵⁸

Quarz oder wenigstens Quarz-Auskleidungen⁵⁷

Keramisches Material, das aus dem Mineral Cyanit, einem natürlichen, in großer Reinheit vorkommenden Aluminiumsilikat, hergestellt worden ist⁵⁸

Zirkonsilikat⁵⁹

Silicium, Siliciumlegierungen oder diese enthaltende Zemente⁶⁰

⁵⁴ I. G. Farbenindustrie, E.P. 368 424 (1930). F.P. 717 567 (1931).

⁵⁵ Wittek, D.R.P. 583 476 (1929). E.P. 364 225 (1930).

⁵⁶ Neumann, loc. cit. I, 399.

⁵⁷ Stickstoffwerke GmbH., D.R.P. 571 948 (1926).

⁵⁸ Wittek, D.R.P. 602 644 (1931).

⁵⁹ E. I. Du Pont de Nemours, A.P. 2 413 469 (1946).

⁶⁰ I. G. Farbenindustrie, F.P. 673 136 (1929).

Gasdichtes keramisches Material oder Kupfer und Kupferlegierungen, die lediglich eine geringe, über Imidbildung verlaufende Ammoniakaufspaltung begünstigen sollen⁶¹
Kupferoxydulfreies Kupfer, Kupferlegierungen mit Zinn, Aluminium oder Zink, Kupfer-Phosphorbronzen⁶²

Elöd und *Banholzer*⁶³ fanden, daß chemisch reine, glasige Tonerde (Aluminiumoxyd) den Ammoniakzerfall am wenigsten katalysiert.

Nach *Wojtkiewicz*⁶⁴ sind Quarz und Sillimanit (der wie Cyanit die Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ aufweist) als die am besten geeigneten Werkstoffe anzusehen. Er gibt auch eine ausführliche Zusammenstellung der Arbeiten über Ammoniakzersetzung. Es geht daraus hervor, daß dieselben Stoffe, die als Katalysatoren für die Ammoniaksynthese anwendbar sind, gleichfalls die stärksten Zersetzungskatalysatoren darstellen.

Widersprüche bestehen, z. T. auch als Folge verschiedener Versuchsanordnung, über den Einfluß von Gasbeimischungen:

Bodenstein und *Kranendieck*⁶⁵ behaupten, daß nur eine im richtigen stöchiometrischen Verhältnis von 1:3 vorgenommene Zugabe von Stickstoff und Wasserstoff den Zerfall behindere. *Hinshelwood* und *Burk*⁶⁶ fanden, daß Wasserstoff und Stickstoff auch einzeln zugesetzt die Zersetzung verzögern. Nach *Elöd* und *Banholzer*⁶³ haben nur Beimischungen von Wasserstoff, nicht aber von Stickstoff oder Argon einen hemmenden Einfluß auf die Ammoniakzersetzung. Nach *Schwab*⁶⁷ wird die Zerfallsreaktion sowohl durch Wasserstoff und Stickstoff als auch durch inerte Gase (Argon) behindert.

⁶¹ *Wittek*, D.R.P. 564 503 (1930).

⁶² *Stickstoffwerke GmbH.*, D.R.P. 579 112 (1928).

⁶³ *Elöd* und *Banholzer*, Z. El. Ch. 32, 555 (1926).

⁶⁴ *Wojtkiewicz*, loc. cit. 61, 32—38.

⁶⁵ *Bodenstein* und *Kranendieck*, Z. physikal. Ch., Nernst-Festschrift, 99 (1912).

⁶⁶ *Hinshelwood* und *Burk*, Soc. 127, 327 (1925).

⁶⁷ *Schwab*, Z. physikal. Ch. 128, 161 (1927).

Leer - Vide - Empty

Experimenteller Teil

Im folgenden wird die Herstellung von Calciumcyanamid durch Azotierung von Calciumverbindungen mit Stickstoffverbindungen enthaltenden Gasen näher untersucht.

Bevor mit Calciumcarbaminat Azotierungsversuche ausgeführt werden können, ist ein eingehendes Studium seiner Herstellung erforderlich. Nur mit einem relativ beständigen Calciumcarbaminat können untereinander vergleichbare Versuche durchgeführt werden.

Da die Hauptreaktion der Bildung von Calciumcyanamid aus Calciumcarbaminat über dessen Zersetzungsprodukt (Calciumcarbonat) verläuft, liegt es nahe, auch andere durch Zersetzung von Calciumverbindungen (Oxalat, Tartrat) hergestellte Calciumcarbonate Azotierungsversuchen zu unterwerfen.

Abschließend werden zum Vergleich auf andere Weise hergestellte Calciumcarbonate verschiedener Reinheit azotiert. Als Azotierungsgase werden sowohl Ammoniak allein als auch Gemische von Ammoniak und Kohlenmonoxyd verwendet.

A. Ueber die Herstellung von Calciumcarbaminat

Für Calciumcarbaminat bestehen, wie in der Literaturübersicht festgestellt wurde, verschiedene Herstellungsmethoden. Von diesen wurde diejenige von *Sztachelski*²⁰ näher untersucht, mit der Absicht, das anfallende Salz zu Azotierungsversuchen im Ammoniakstrom zu verwenden. Calciumcarbaminat I wurde durch Zugabe von festem Ammoniumcarbaminat zu einer ammoniakgesättigten, wässrigen Suspension von Calciumhydroxyd hergestellt.



Das unbeständigere, kristallwasserreichere Calciumcarbaminat II bot für diesen Verwendungszweck weniger Interesse.

I. Herstellung der Ausgangsprodukte

1. Ammoniumcarbaminat

Nach *Guyer* und *Piechowicz*⁶⁸ kann man Ammoniumcarbaminat bei 35—40° durch Umsetzung von Ammoniumbicarbonat mit Ammoniak in ammoniakgesättigter, wässriger Lösung erhalten.



Da die praktische Durchführung einige Schwierigkeiten bietet, sei hier eine genaue Arbeitsvorschrift gegeben: Die Reaktion wurde in einem 1½ l Dreihalskolben, der mit kräftigem Rührwerk, Thermometer und Ammoniakeinleitungsrohr versehen war, durchgeführt. 300 g Ammoniumbicarbonat wurden bei 35° unter ständigem Einleiten von Ammoniak portionenweise in 140 ccm Wasser eingetragen. Nachdem im Verlaufe von zwei Stunden drei Mol Ammoniak eingeleitet worden waren, wurde die Ammoniakzufuhr unterbrochen, da die Lösung zu einem dicken Brei erstarrte (Bildung eines Doppelsalzes, Salz «S» nach *Guyer* und *Piechowicz*). Nach einer Stunde heftigen Rührens wurde das Reaktionsgemisch wieder dünnflüssiger (Uebergang von Salz «S» in «R»),

⁶⁸ *Guyer* und *Piechowicz*, *Helv.* 27, 866 (1944).

die Ammoniakleinleitung konnte wieder aufgenommen werden. In einigen Portionen wurden noch 150 g Bicarbonat zugegeben. Mit dem Erreichen der Sättigung an Ammoniak begann sich das Ammoniumcarbaminat in kleinen, durchsichtigen Kristallen auszuscheiden. Bei weiterem Verweilen in der Lösung wuchsen diese bis zu einer Größe von 1—2 mm und nahmen z. T. die typische Form von mehr oder weniger abgestumpften, vierseitigen Doppelpyramiden an. Nach dem Abnutschen des Niederschlages wurde dieser mit Alkohol und Aether gewaschen und im Ammoniakstrom getrocknet. Infolge des zu großen Dampfdruckes⁶⁹ des Ammoniumcarbaminates und seiner Hygroskopizität konnte es nicht im Luftstrom getrocknet werden.

Um nun noch mehr Ammoniumcarbaminat als die abfiltrierten 90 g herzustellen, wurde in das an Ammoniak und Carbaminat gesättigte Filtrat bei 35° weiter Bicarbonat eingetragen und mittels Ammoniak in Carbaminat umgesetzt. Es ließ sich nur bedeutend weniger (ca. 60 %) als die zum zugesetzten Bicarbonat äquivalente Menge Carbaminat gewinnen. Die Ausbeute wurde vermindert:

- a) Um die Menge Carbaminat, die in dem bei der Reaktion gebildeten Wasser gelöst wird. (Nach *Schütze* und *Piechowicz*⁷⁰ löst 1 Mol Wasser bei 35° 0,3 Mol Ammoniumcarbaminat.)
- b) Um das beim Waschen mit den organischen Lösungsmitteln weggelöste Carbaminat. (Die Löslichkeiten in Methanol, Aethanol und Isopropanol verhalten sich bei Zimmertemperatur wie 50:5:1, so daß sich also Isopropanol weitaus am besten als Waschmittel eignet.)

Ammoniumcarbaminat ist unter Luftabschluß in Ammoniakatmosphäre unbeschränkt haltbar.

2. Calciumhydroxyd

Aus reinem Calciumcarbonat (CaCO_3 praecipitatum, purissimum ad anal. von Siegfried, Zofingen) wurde durch Brennen bei 1200° in einem elektrischen Ofen in Stickstoffatmosphäre reines, praktisch carbonatfreies (0,2 % Kohlendioxyd) Calciumoxyd her-

⁶⁹ *Briggs* und *Migrdichian*, J. Phys. Chem. 28, 1121 (1924). *Egan*, *Potts* und *Potts*, Ind. Eng. Chem. 38, 454 (1946).

⁷⁰ *Schütze* und *Piechowicz*, Helv. 26, 242 (1943).

gestellt. Das Löschen zu Calciumhydroxyd wurde jeweilen erst direkt vor der Umsetzung mit Ammoniumcarbaminat im Reaktionsgefäß selbst vorgenommen. Dabei zeigte sich die interessante Tatsache, daß bei Temperaturen unterhalb 0° Calciumoxyd in ammoniakgesättigtem Wasser nicht mehr gelöscht wird. Bei Versuchen zur Calciumcarbaminatherstellung enthielt das Reaktionsprodukt noch über 70 % Calcium (Calciumgehalt von Calciumoxyd : 71,5 %).

II. Herstellung von Calciumcarbaminat

1. Analysenmethoden

Das Calcium wurde als Calciumoxalat abgeschieden und durch Wägung des bei 100° getrockneten Niederschlages als $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bestimmt.

Die Ammoniakbestimmung wurde durch Überdestillieren in eine vorgelegte Menge Salzsäure und durch Zurücktitation mit Natronlauge ausgeführt.

Kohlendioxyd wurde nach der Methode von *Fresenius-Classen* durch Wägung der am Natronasbest absorbierten Menge entwickelter Kohlensäure bestimmt.

Alle Analysen wurden mindestens zweimal ausgeführt.

2. Calciumcarbaminat

In Anlehnung an die Vorschrift von *Sztachelski*²⁰ wurde folgendes Vorgehen bei der Herstellung von Calciumcarbaminat I eingehalten:

Die Reaktion wurde in einem in ein Wasserbad eintauchenden 500 ccm Dreihalskolben bei der konstanten Temperatur von 20° durchgeführt. Nachdem 120 ccm 25prozentiges Ammoniumhydroxyd mit Ammoniak gesättigt worden waren, wurden 15 g fein pulverisiertes Calciumoxyd eingetragen und eine Stunde lang zur Umwandlung in Calciumhydroxyd gut umgerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 45 g Ammoniumcarbaminat (5 % Überschuß) während 20—25 Minuten möglichst gleichmäßig in vielen (100—200) kleinen Portionen. Diese Suspension wurde — immer ganz mit Ammoniak gesättigt — noch zehn Minuten reagieren lassen und dann abfiltriert. Eine längere Reaktionszeit ist wegen

der Unbeständigkeit des Calciumcarbaminates auch in ammoniakgesättigter wässriger Lösung nicht als günstig anzusehen. Der Filtrationsrückstand wurde mit Alkohol und Äther gewaschen und im Luftstrom getrocknet. Im Gegensatz zum Ammoniumcarbaminat gelang es hier leicht, ein staubtrockenes Produkt zu erhalten.

Die mikroskopische Prüfung der anfallenden Kristalle zeigte die genau gleichen prismatischen Formen wie sie *Sztachelski* beschrieben und in einer Photographie wiedergegeben hat. Die röntgenographische Untersuchung* von zwei Calciumcarbaminaten ergab, daß es sich wirklich um Carbamate handelt und nicht um die gleiche Bruttozusammensetzung ergebende Calcium-Ammonium-Doppelsalze, wie es *Sztachelski* eventuell für möglich gehalten hatte. Die eine Probe enthielt noch etwas Calcit, die andere war röntgenographisch reines Calciumcarbaminat. (Die Grenzen der Erfassung von Verunreinigungen durch Röntgenaufnahmen schwanken von Verbindung zu Verbindung von einigen bis gegen 20 Prozent und müssen anhand von Testgemischen festgelegt werden.)

Trotz möglichst genauer Reproduktion der Ansätze und der Arbeitsweise konnten nie Produkte mit gleichen Zusammensetzungen erzielt werden. Die am besten übereinstimmenden Resultate differierten immer noch um $\frac{1}{2}$ —1 % in einer der Komponenten. Über eine ganze Gruppe von Versuchen traten folgende Gehaltsschwankungen auf:

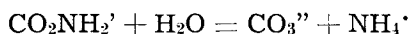
Calcium	23 —26 %
Kohlendioxyd	45,5—48,5 %
Stickstoff, als NH_2	20 —25,5 %

Sie lassen sich durch Verunreinigungen des Calciumcarbaminates mit nicht umgesetztem Calciumhydroxyd und dem Carbaminatzersetzungsprodukt Calciumcarbonat sowie verschiedenem «Kristallammoniak»-Gehalt erklären.

Wichtig für die Herstellung eines hochprozentigen Calciumcarbaminates ist vor allem, daß die Zugabe des Ammoniumcarbaminates möglichst kontinuierlich erfolgt, so daß sich nie größere Mengen davon in der Lösung akkumulieren können. In der an

* Herrn Prof. Dr. E. Brandenberger möchte ich auch hier für die unter seiner Leitung ausgeführten Analysen meinen besten Dank aussprechen.

Ammoniak gesättigten Lösung kann im System Wasser—Kohlendioxyd—Ammoniak nur Ammoniumcarbaminat als Bodenkörper vorkommen (*Guyer* und *Piechowicz*⁶⁸). In der Lösung wird sich aber trotzdem ein, wenn auch stark auf die Carbaminatseite verschobenes, Gleichgewicht mit Ammoniumcarbonat erhalten können.



Bei größeren Carbaminatkonzentrationen werden sich also auch beachtliche Mengen an Carbonat bilden können. Calciumcarbonat wird sich aber aus einer Lösung von Calcium-, Carbaminat- und Carbonationen viel leichter bilden als Calciumcarbaminat, da es zu seiner Bildung nur zweier Ionen bedarf, zu der von Calciumcarbaminat aber der Zusammenschluß von drei Ionen nötig ist.

Bei gleichmäßigem, fast kontinuierlichem Zufügen von Ammoniumcarbaminat werden diese kleinen Mengen vom Überschuß an Calciumhydroxyd sofort unter Calciumcarbaminatausscheidung aufgebraucht werden, bevor sich nur nennenswerte Carbonatkonzentrationen über das oben erwähnte Gleichgewicht bilden können.

3. Kristalline Einlagerung von Ammoniak an Stelle von Wasser.

Das Vorkommen von Kristallammoniak in Carbaminaten wird in D. R. P. 608 648²⁷ erwähnt und in D. R. P. 541 452¹⁵ ist die Herstellung von Zinkcarbaminat mit zwei Mol Kristallammoniak beschrieben.

*Drechsel*¹⁹ hat für das Calciumcarbaminat I einen Gehalt von einem Mol Kristallwasser angegeben. Auch die Analysen von *Sztachelski* entsprechen ungefähr dieser Verbindung, obwohl sein Ammoniakwert dafür etwas zu hoch liegt.

Es hat sich nun gezeigt, daß dieses kristallin eingelagerte Wasser in mehr oder weniger großem Ausmaße durch Ammoniak substituiert werden kann. Über den Umfang dieser Substitution geben die nachfolgenden Berechnungen (Abschnitte 4) Aufschluß.

Trockenes, frisch hergestelltes Calciumcarbaminat I wurde in ein vertikal aufgestelltes Glasrohr eingefüllt. Sobald Ammoniak

hindurchgeleitet wurde, trat unter Erwärmung auf 30—40° eine auffällig starke Wasserabscheidung auf, die durch den Ammoniakstrom sukzessive entfernt wurde. Das leicht zusammengebackene Produkt wurde pulverisiert und noch einmal der gleichen Ammoniakbehandlung unterworfen. Sofort traten wieder, wenn auch in kleinerem Ausmaß als das erste Mal, Erwärmung und Wasserabscheidung auf. Die typische Form der Carbaminatkristalle blieb durch die Substitution unbeeinflußt.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung des Reaktionsproduktes:

Calcium	23,5 %
Kohlendioxyd	48,6 %
Stickstoff, als NH ₂ ausgedrückt	25,6 %

Zum Vergleich seien die theoretischen Zusammensetzungen einiger möglicher Calciumcarbaminatverbindungen aufgeführt:

	Ca(CO ₂ NH ₂) ₂	Ca(CO ₂ NH ₂) ₂ ·H ₂ O	CaCO ₂ (NH ₂) ₂ ·NH ₃
Calcium	25,0	22,5	22,6
Kohlendioxyd	55,0	49,4	49,7
Stickstoff (NH ₂)	20,0	18,0	27,1

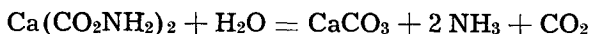
Die erhaltenen Resultate liegen also der Verbindung mit einem Mol eingelagertem Ammoniak weitaus am nächsten.

Durch Eintragen von Ammoniumcarbaminat in mit Ammoniak gesättigte Lösungen von Calciumchlorid bei einer Temperatur von 30° erhielt *Sztachelski* ein gegenüber dem Calciumcarbaminat I kristallwasserreicheres Calciumcarbaminat II. Durch Ausführung dieser Reaktion bei tieferen Temperaturen gelang es ebenfalls, kritallammoniakhaltige Produkte folgender Zusammensetzung zu erhalten:

Reaktionstemperatur	Calcium	Kohlendioxyd	Stickstoff (NH ₂)
0° C	23,9 %	50,6 %	25,8 %
—10° C	23,5 %	50,7 %	26,1 %

Aus den Analysenresultaten kann auf die Verbindung Calciumcarbaminat · 1 Ammoniak — verunreinigt mit etwas Calciumcarbonat — geschlossen werden.

Da zur Zersetzung der Carbamate Wasser notwendig vorhanden sein muß, wie aus der Gleichung



hervorgeht, ist kristallammoniakhaltiges Calciumcarbaminat in Ammoniakatmosphäre vollkommen beständig.

4. Berechnung der Zusammensetzung der erhaltenen Calciumcarbaminat.

Durch Erweiterung der von *Sztachelski* ausgeführten Berechnungen des Carbonat-Carbaminat-Verhältnisses im Reaktionsprodukt kann auch der Kristallwasser- und Kristallammoniakgehalt angenähert bestimmt werden.

Die folgende Analyse eines Calciumcarbaminates

Ca	23,5 %	CO ₂	48,6 %	NH ₂	25,6 %
----	--------	-----------------	--------	-----------------	--------

entspricht einem molaren Verhältnis von

1,00 Ca	:	1,88 CO ₂	:	2,73 NH ₂
---------	---	----------------------	---	----------------------

Unter der Annahme, daß das Reaktionsprodukt nur Calciumcarbonat und Calciumcarbaminat (mit 1 Mol Wasser oder 1 Mol Ammoniak kristallin eingelagert) enthält, kann aus dem Verhältnis von Calcium zu Kohlendioxyd der prozentuale Gehalt an Calciumcarbonat im Reaktionsprodukt ermittelt werden:

$$\begin{aligned} & x \text{ Ca}(\text{CO}_2\text{NH}_2)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3) + y \text{ CaCO}_3 \\ (x + y) \text{ Ca} : (2x + y) \text{ CO}_2 &= 1 \text{ Ca} : 1,88 \text{ CO}_2 \\ (x + y) : (2x + y) &= 1 : 1,88 \\ 0,88 y &= 0,12 x \\ \underline{7,33} &= x \end{aligned}$$

Das entspricht einer molaren Zusammensetzung des Reaktionsproduktes von

1 Mol Calciumcarbonat
7,33 Mol Calciumcarbaminat · (H ₂ O, NH ₃)

oder einer prozentualen Zusammensetzung von

7,1 % Calciumcarbonat
92,9 % Calciumcarbaminat · (H₂O, NH₃)

Bestimmung des Kristallammoniaks:

92,9 % Calciumcarbaminat entsprechen	16,7 % NH ₂
Kristallammoniak	9,4 % NH ₃
Aufteilung des Kohlendioxydgehaltes:	
CO ₂ in Carbaminat	45,5 % CO ₂
CO ₃ in Carbonat	4,2 % CO ₃
Calciumgehalt	23,5 % Ca
Total	<u>99,3 %</u>

Dieses Resultat entspricht einem molaren Verhältnis der verschiedenen Komponenten von

	Ca : CO ₂ : NH ₂ : NH ₃
Ca(CO ₂ NH ₂) ₂ · 1 NH ₃	0,88 : 1,74 : 1,78 : 0,95
	= 1 : 1,98 : 2,02 : 1,09
CaCO ₃	0,12 : 0,14

und einer prozentualen Zusammensetzung von

93 % Calciumcarbaminat . 1 Ammoniak
7 % Calciumcarbonat

Durch Bestimmung des Säureverbrauches einer Probe Calciumcarbaminat bei der Titration auf Methylorange kann das Resultat kontrolliert werden.

Theoretischer Säureverbrauch/g Substanz obiger

Zusammensetzung	27,45 ccm
Effektiver Verbrauch in ccm 1n Salzsäure/g	27,1 ccm

Zum Vergleich wird noch der berechnete Säureverbrauch / g einiger Verbindungen angeführt:

Ca(CO ₂ NH ₂) ₂ · 1 NH ₃	28,25 ccm	Ca(CO ₂ NH ₂) ₂ · 1 H ₂ O	22,55 ccm
Ca(CO ₂ NH ₂) ₂	25,00 ccm	CaCO ₃	20,00 ccm

Die Berechnung sei auch noch mit einem kristallwasserhaltigen Calciumcarbaminat, das weniger stark mit Ammoniak behandelt wurde, ausgeführt:

Analyse	25,4 % Ca	48,5 % CO ₂	18,9 % NH ₂
molare Zusammensetzung	1	: 1,74	: 1,86
Das ergibt	2,77 Mol Calciumcarbaminat		
	1,00 Mol Calciumcarbonat		
oder	83,1 % Calciumcarbaminat		
	16,9 % Calciumcarbonat		

Bestimmung des Kristallammoniaks:

83,1 % Carbaminat entsprechen	15,0 % NH ₂
Kristallammoniak	4,1 % NH ₃

Aufteilung des Kohlendioxydgehaltes:

CO ₂ in Carbaminat	41,1 % CO ₂
CO ₃ in Carbonat	10,1 % CO ₃
Calciumgehalt	25,4 % Ca
	<hr/>
	Total 95,7 %
Kristallwasser	4,3 % H ₂ O
	<hr/>
	100,0 %

Dieses Resultat entspricht einem molaren Verhältnis der verschiedenen Komponenten von

	Ca : CO ₂ : NH ₂ : NH ₃ : H ₂ O
Ca(CO ₂ NH ₂) ₂ · (NH ₃ , H ₂ O)	0,73 : 1,45 : 1,47 : 0,38 : 0,38
	= 1 : 1,99 : 2,01 : 0,52 : 0,52
CaCO ₃	0,27 : 0,29

und einer prozentualen Zusammensetzung von:

42 % Calciumcarbaminat · 1 Ammoniak
41 % Calciumcarbaminat · 1 Wasser
17 % Calciumcarbonat

Dem theoretischen Säureverbrauch von 24,5 ccm/g steht eine effektiv verbrauchte Menge von 24,2 ccm 1n Salzsäure/g gegenüber.

B. Ueber die Herstellung von Calciumcyanamid

I. Apparatives und Allgemeines

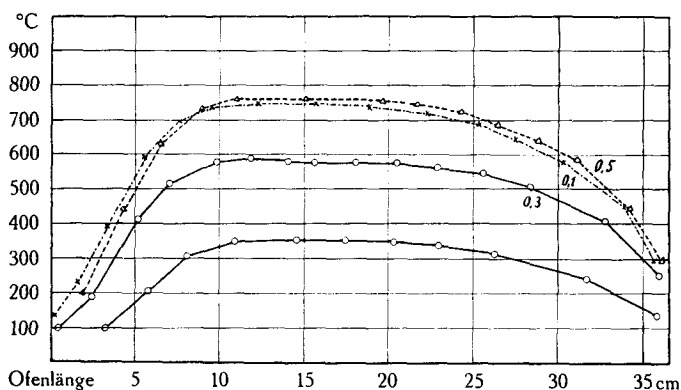
Für den zu den Azotierungen benötigten Ofen wurde als Ofenmaterial Quarz verwendet, da dieser nach den Untersuchungen von *Wojtkiewicz*⁶⁴ zu den Stoffen gehört, die die Ammoniakzersetzung am wenigsten fördern. Ein 60 cm langes Rohr von 1,7 cm lichter Weite wurde über eine Länge von 30 cm mit einer elektrischen Heizwicklung umgeben und mit Asbest und Glaswolle nach außen gut isoliert. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Nickel-Nickelchrom-Thermoelement, das in einem Quarzschutzrohr von 4—5 mm Durchmesser steckte. Die Thermospannung konnte an einem geeichten Millivoltmeter abgelesen werden. Ein Kontaktmillivoltmeter (Trüb, Täuber & Co.) regulierte die Temperatur mit einer Genauigkeit von $\pm 5-8^{\circ}$. Die Substanz wurde in einem glasierten Porzellanschiffchen von 11 cm Länge, 1,1 cm Breite und 0,9 cm Höhe immer gleich weit in den Ofen eingeführt. Der Inhalt einer Ammoniakdruckflasche reichte für alle Versuche aus.

Die bei der Eichung des Ofens erhaltenen Temperaturwerte sind in Figur 1 aufgetragen. Eine Verfünfachung der Gasgeschwindigkeit ergab nur an der Ein- und Austrittseite geringfügige Verschiebungen der Temperaturkurven. Durch asymmetrische Anordnung der elektrischen Wicklung wurde erreicht, daß der Temperaturunterschied über die ganze Schiffchenlänge nur ungefähr 20° ausmachte. Sein ganzer Inhalt konnte daher als den gleichen Versuchsbedingungen unterworfen betrachtet werden und eine differenzierte Analyse, je nach der Lage des Produktes im Schiffchen, fiel dahin.

Die Einführung des Schiffchens pflegte immer in den noch kalten Ofen stattzufinden. Nach Beendigung der Reaktion wurde es, so bald die Ofentemperatur auf ca. 300° gefallen war, in den kalten Teil des Quarzrohres hinausgezogen, wo es sich rasch auf Zimmertemperatur abkühlte. Die für das Aufheizen und Abkühlen — beides wurde immer im Ammoniakstrom ausgeführt —

benötigte Zeit von 20—30 Minuten ist in der Reaktionszeit nicht inbegriffen.

Fig. 1 Graphische Darstellung der Temperaturverteilung im Quarzrohrföfen



Parameter: Ammoniakstrom in Mol/Stunde

II. Die Ammoniakzerersetzung im Quarzrohrföfen

Einer, wenn nicht der Hauptnachteil der Verfahren, die Calciumcyanamid aus irgendwelchen Calciumverbindungen durch Azotierung mit ammoniakhaltigen Gasen darstellen wollen, liegt in der oberhalb 500—600° mit steigender Temperatur in immer stärkerem Maße auftretenden Ammoniakzerersetzung. Wegen dieser sehr wichtigen Rolle, die die Ammoniakzerersetzung spielt, wurde sie in dem bei den folgenden Versuchen verwendeten Quarzrohrföfen näher untersucht. Sie wird beeinflusst durch die verwendeten Konstruktionsmaterialien, die festen Reaktionsteilnehmer und die gasförmigen Beimischungen (s. Literaturübersicht). In erster Linie

ist sie aber von der Reaktionstemperatur und der Strömungsgeschwindigkeit abhängig.

Die den Quarzrohröfen verlassenden Abgase — ein Gemisch von unzersetztem Ammoniak, Wasserstoff und Stickstoff — wurden während $\frac{1}{2}$ bis mehreren Stunden durch eine 100 ccm fassende, rohrförmige Gaspipette geleitet. Mittels Quecksilber (rein, wasserfrei) als Sperrflüssigkeit wurden sie in eine kalibrierte Bürette von 100 ccm Inhalt hinübergedrückt, die an einen Gasanalysenapparat angeschlossen war. Die Bestimmung des Ammoniakgehaltes erfolgte durch Absorption in zweinormaler Schwefelsäure und Messung des Restvolumens (Wasserstoff und Stickstoff). Mit direkt der Druckflasche entnommenem Ammoniak wurden das tote Volumen der Absorptionsapparatur und allfällige Verunreinigungen des Ammoniaks ermittelt.

Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt und in Figur 2, unter Verwendung der Temperatur als Parameter, aufgetragen. Bei Temperaturen oberhalb 550° begann die Ammoniakzersetzung meßbare Größen anzunehmen. Besonders bei oberhalb 700° liegenden Temperaturen nahm mit zunehmender Durchströmungszeit die Ammoniakzersetzung ständig zu, wobei selbst nach 30 Stunden noch kein konstanter Endwert erreicht worden war. Die Zunahme betrug bis zu 50 % der anfänglich gemessenen Werte. Wurde der Ofen vorübergehend abgekühlt oder wurde bei gleichbleibender Temperatur Luft hindurch geleitet, so ergaben erneute Messungen ein Absinken des Zersetzungsgrades auf ungefähr die bei Versuchsbeginn festgestellten Größen. Bei Fortführung der Bestimmungen trat aber wiederum eine mehr oder weniger regelmäßige Zunahme auf. Diese Erscheinung konnte durch keine Maßnahme beeinflußt werden. Man kann sie mit einer allmählichen Erhöhung der zersetzenden katalytischen Wirkung der Ofenoberfläche erklären. Da bei diesen Temperaturen das Gleichgewicht der Ammoniakbildung zu über 99 % auf der Stickstoff-Wasserstoff-Seite liegt, ist es gut verständlich, daß keine Grenzwerte erreicht wurden.

Die Zersetzungsmessungen wurden nicht mit einem neuen, sondern mit dem schon zu ca. 100 Azotierungen verwendeten Quarzrohröfen durchgeführt. Die von *Wojtkiewicz*⁶⁴ gemachten Beobachtungen an frischen Quarzrohren (Zersetzungsabnahme mit zunehmender Reaktionszeit) konnten nicht bestätigt werden.

Bei den in Tabelle 3 aufgeführten Prozentzahlen handelt es sich daher nur um Durchschnittswerte.

Tabelle 3

Ammoniakzersetzung im Quarzrohrföfen

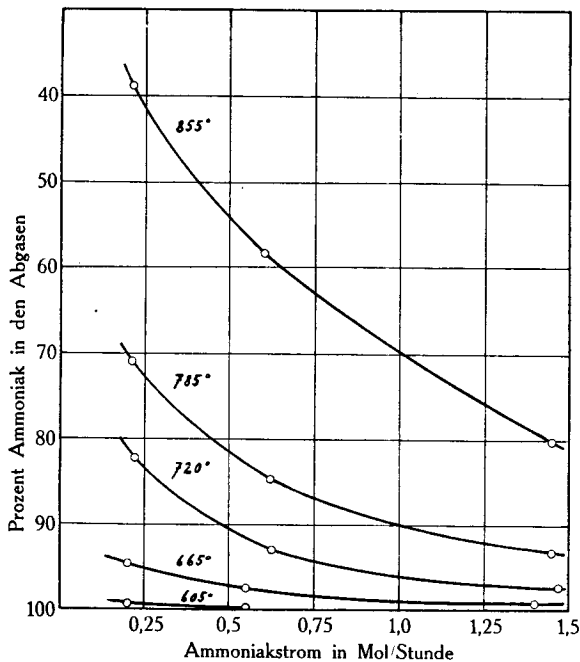
Temperatur ° C	Ammoniakstrom		Restgase %	Ammoniak- zersetzung %	Ammoniak in Abgasen %
	Mol/h	cm/sec			
545	0,2	1,7	0	0	100
605	0,2	1,8	0,8	0,4	99,2
	0,55	5,0	0,2	0,1	99,8
665	0,20	2,0	5,5	2,8	94,5
	0,55	5,5	2,6	1,3	97,4
	1,4	13,9	0,9	0,5	99,1
720	0,22	2,2	18	10	82
	0,63	6,2	7,1	3,7	92,9
	1,47	14,4	2,8	1,4	97,2
785	0,21	2,2	29	17	71
	0,62	6,5	16	9	84
	1,45	15,3	6,7	3,5	93,3
855	0,21	2,3	61	44	39
	0,60	6,6	42	27	58
	1,45	15,9	20	11	80

Die Strömungsgeschwindigkeit des Ammoniaks, bezogen auf den leeren Ofen, wurde aus dem Ammoniakstrom in Mol/Stunde berechnet. Aus dem prozentualen Restgasgehalt der Abgase läßt sich auf einfache Weise die prozentuale Ammoniakzersetzung ermitteln:

$$y = \frac{x/2}{100 - x/2} \cdot 100$$

$x = \% \text{ Restgas in den Abgasen}$
 $y = \% \text{ zersetztes Ammoniak}$

Fig. 2 Ammoniakzersetzung im Quarzrohrföfen in Abhängigkeit von Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit



III. Analysenmethoden

Die Stickstoffanalysen wurden nach der von *Pohland*⁷¹ modifizierten und auch von *Wojtkiewicz*⁷¹ angewandten Kjeldahl-methode ausgeführt.

Die Bestimmung des Cyanamidgehaltes erfolgte nach *Caro*⁷² durch Fällung als Silbercyanamid, dessen Stickstoffgehalt nach Kjeldahl ermittelt wurde.

⁷¹ *Pohland*, Z. angew. Ch. 44, 386 (1931). *Wojtkiewicz*, loc. cit., S. 54.

⁷² *Caro* und *Schück*, Z. angew. Ch. 23, 2405 (1910).

Als qualitative Methoden wurden benutzt:

Cyanatnachweis durch Blaufärbung mit konz. Kobaltacetatlösung und Aceton⁷³. Cyanamidnachweis durch Braunschwarzfärbung bei Vermischung mit wasserfreiem Kupfersulfat und Befeuchtung mit wenig Wasser⁷⁴.

Auch hier wurden alle Analysen doppelt ausgeführt.

IV. Herstellung von Calciumcyanamid durch Zersetzung von Calciumcarbaminat im Ammoniakstrom

Wie in der Literaturübersicht festgestellt wurde, läßt sich Calciumcarbaminat durch Erhitzen im Ammoniakstrom mit relativ guter Ausbeute in Calciumcyanamid überführen.

Im folgenden werden durch systematische Variierung der die Reaktion bestimmenden Größen die optimalen Bedingungen für die Umsetzung von Calciumcarbaminat zu Calciumcyanamid ermittelt. Gleichzeitig wird versucht, anhand der erhaltenen Resultate den Reaktionsmechanismus dieser Umwandlung aufzuklären.

Die einzelnen Versuchsreihen sind in bezug auf die erzielten Stickstoffgehalte der Reaktionsprodukte nicht streng miteinander vergleichbar. Da von Calciumcarbaminaten verschiedener Reinheit ausgegangen wurde, ergaben auch gleiche Versuchsbedingungen Schwankungen im Stickstoffgehalt in der Größe von einigen Prozenten.

1. Das Verhalten von Calciumcarbaminat bei Temperaturen bis 200° C

Zur Untersuchung der Beständigkeit bei tieferen Temperaturen wurde Calciumcarbaminat im elektrischen Röhrenofen in einem Ammoniakstrom von 0,5 Mol/Stunde während sechs Stunden erhitzt.

⁷³ Treadwell, Lehrbuch der anal. Chemie 1, 349, Wien 1943.

⁷⁴ Drechsel, J. pr. [2], 16, 190 (1877). Rosenthaler, Nachweis org. Verbindungen, 571, Berlin 1923.

Tabelle 4

Zersetzung von Calciumcarbaminat im Ammoniakstrom bei Temperaturen bis 200°

Reaktions- temperatur ° C	Rück- stand %	Calcium %	Kohlen- dioxid %	Stickstoff als NH ₂ %	ccm in HCl pro g Substanz
—	100	25,4	48,5	18,9	24,3
50	98,7	25,6	48,8	19,3	24,6
110	96,5	26,0	48,6	20,1	25,1
125	95,5	26,1	48,4	19,3	24,8
150	94,3	26,5	47,4	17,7	24,4
175	89,8	28,2	45,9	15,5	23,4
200	80,4	31,5	45,0	11,7	21,8

Die Zersetzung von Calciumcarbaminat — abgesehen vom Kristallwasserverlust — beginnt im Ammoniakstrom erst im Gebiet von 100°, um sich dann mit weiter ansteigender Temperatur sukzessive zu verstärken.

Calciumcyanat konnte auch in dem bis auf 200° erhitzten Reaktionsprodukt nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 5

Gehalt des Reaktionsproduktes an Carbaminat und an Carbonat

Reaktionstemperatur ° C	Calciumcarbaminat %	Calciumcarbonat %
Ausgangsprodukt	83	17
50	83	17
110	81	19
125	78	22
150	72	28
175	60	40
200	40	60

Bei Berechnung des Verhältnisses von Calciumcarbaminat zu dem als Zersetzungprodukt auftretenden Calciumcarbonat nach der auf Seite 35 beschriebenen Methode wurden die in Tabelle 5 aufgeführten Zusammensetzungen des Reaktionsproduktes gefunden. Auch diese Betrachtungsweise zeigt, daß Calciumcarbaminat bis 100° im Ammoniakatmosphäre praktisch beständig ist. Erst darüber setzt mit steigender Temperatur der Zerfall mit ständig wachsender Stärke ein.

2. Variierung der Zersetzungstemperatur von 150 bis 850°

Calciumcarbaminat der Zusammensetzung

26,1 % Calcium, 46,5 % Kohlendioxyd, 18,5 % Stickstoff

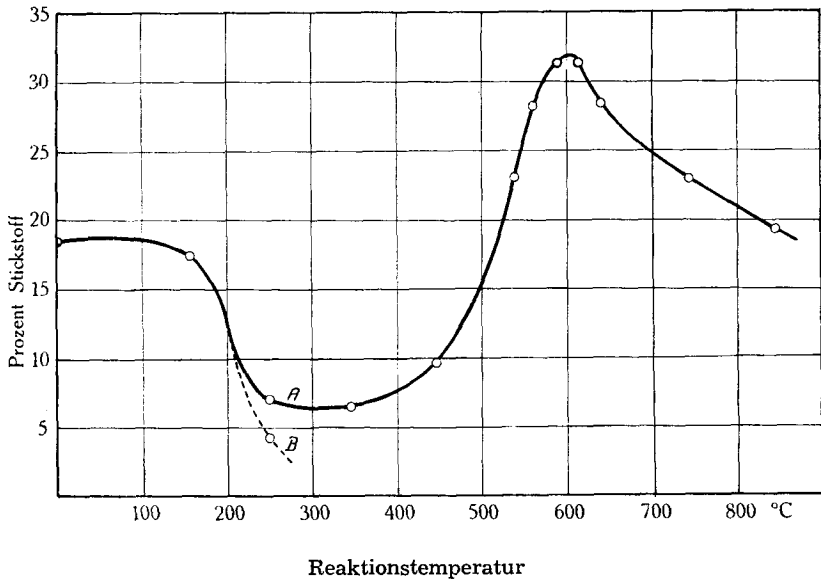
wurde in dem beschriebenen elektrischen Quarzrohrföfen in einem Ammoniakstrom von 0,5 Mol/Stunde während sechs Stunden auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 6 zusammengestellt und in Figur 3 aufgetragen.

Tabelle 6

Zersetzung von Calciumcarbaminat im Ammoniakstrom mit Variierung der Versuchstemperatur

Temperatur ° C	Rückstand %	Stickstoff %	Calcium- cyanamid %	freier Stickstoff %
155	96,6	17,3	—	17,3
250	73,2	7,0	—	4,2
345	66,9	6,4	Spuren	
445	62,6	9,6	27	
540	55,7	23,0	66	Ca(OCN) ₂ : 22,6 % N
560	55,2	28,1	80	
590	53,8	31,3	89	
615	52,6	31,4	90	CaNCN : 35 % N
640	49,2	28,3	81	
745	46,0	22,9	65	
845	44,7	19,2	55	

Fig. 3 Zersetzung von Calciumcarbaminat im Ammoniakstrom
Stickstoffgehalt des Reaktionsproduktes als Funktion der Versuchstemperatur



A: totaler Stickstoffgehalt B: freier Stickstoff

Die Stickstoffanalyse ohne Säureaufschluß («freier Stickstoff») zeigt, daß die Zersetzung des Carbaminates in andere Stickstoffverbindungen zwischen 150 und 250° beginnt. Cyanat konnte in dem auf 250° erhitzten Produkt gut, in demjenigen von 350° nur noch schwach nachgewiesen werden. Cyanamid ist in Spuren schon bei 350° vorhanden, ab 450° trat die Nachweisreaktion sehr stark auf. Die Bildung von Cyanat aus dem Carbaminat und dessen Zersetzung zum Cyanamid spielt sich also im Temperaturgebiet zwischen 200 und 400° ab. Die zur Erreichung eines möglichst hohen Stickstoffgehaltes optimale Temperatur liegt bei 600°. Die in Tabelle 6 aufgeführten Calciumcyanamidgehalte wurden aus dem Stickstoffgehalt berechnet.

Obwohl bei der Überführung von Calciumcarbaminat in Calciumcyanamid eine Molekulargewichtsabnahme von über 50 % eintritt, bleibt — wie die Photographien zeigen — die charakteristische Form der prismatischen Kristalle von Calciumcarbaminat I erhalten.

Fig. 4

Calciumcarbaminat I,
im Ammoniakstrom 6 Stunden auf 150° erhitzt
(Vergrößerung 400fach)

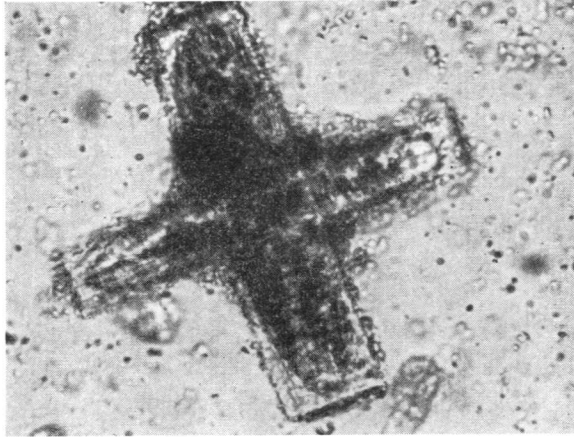
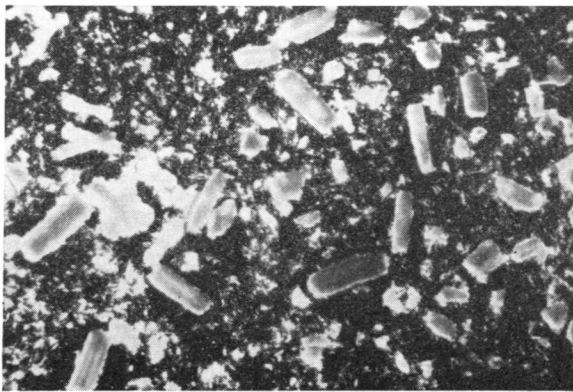


Fig. 5

Calciumcarbaminat I,
im Ammoniakstrom 6 Stunden auf 850° erhitzt
(Vergrößerung 80fach)



3. Variierung der Reaktionszeit

Calciumcarbaminat der gleichen Zusammensetzung wurde in einem Ammoniakstrom von 0,5 Mol/Stunde verschieden lang auf 595° erhitzt. Die 21—23 Minuten betragende Aufheizzeit und die Abkühlperiode sind in der Reaktionszeit nicht inbegriffen. Null Minuten Versuchsdauer bedeutet also, daß der Heizstrom ausgeschaltet wurde, sobald 595° erreicht worden waren. Die Resultate sind in Tabelle 7 und Figur 6 aufgetragen. Der Cyanamidgehalt wurde, wie immer, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, rechnerisch aus dem Stickstoffgehalt ermittelt.

Tabelle 7

Zersetzung von Calciumcarbaminat im Ammoniakstrom mit Variierung der Versuchsdauer

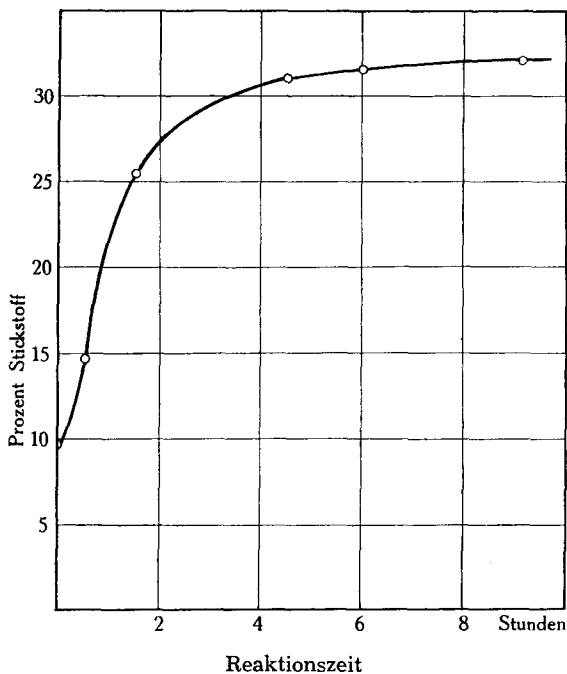
Reaktionszeit		Rückstand %	Ammoniak- überschuß x-fach	Stickstoff %	Calcium- cyanamid %
Std.	Min.				
0	00	63,8	—	9,6	27
0	30	59,7	12	14,6	42
1	30	55,2	37	25,4	73
4	30	52,5	115	30,9	88
6	00	52,9	150	31,5	90
9	10	?	225	32,0	92

Die Berechnung des Ammoniaküberschusses basiert auf einem mittleren Probengewicht von 1,5 g — rund 1/100 Mol Calciumcarbaminat — und bezieht sich nur auf die Reaktionszeit.

Wie aus der Tabelle 7 ersichtlich ist, wurde der höchste Stickstoffgehalt bei der längsten Versuchsdauer erreicht. Die Verdoppelung der Reaktionszeit von 4½ auf 9 Stunden brachte aber nur noch eine Zunahme des Stickstoffgehaltes von 1 %.

Fig. 6 Zersetzung von Calciumcarbaminat im Ammoniakstrom

Stickstoffgehalt als Funktion der Reaktionszeit
Reaktionstemperatur: 595° Ammoniakstrom: 0,5 Mol/h



4. Variierung der Ammoniakströmungsgeschwindigkeit

Mit Calciumcarbaminat I der Zusammensetzung

24,4 % Calcium 45,7 % Kohlendioxyd 19,2 % Stickstoff

wurde bei einer Reaktionstemperatur von 595° und einer Versuchsdauer von sechs Stunden der Einfluß der Ammoniakströmungsgeschwindigkeit auf die Calciumcyanamidbildung untersucht. In Tabelle 8 und Figur 7 sind die dabei erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Tabelle 8

Zersetzung von Calciumcarbaminat bei 595° mit Variation der Ammoniakströmungsgeschwindigkeit

Ammoniakstrom		Rückstand %	Ammoniak- überschuß x-fach	Stickstoff %	Calcium- cyanamid %
Mol/h	cm/sec				
0	0	63,2	—	4,9	14
0,025	0,47	61,2	7,5	7,9	23
0,050	0,94	58,9	15	9,5	27
0,17	3,2	?	50	20,0	57
0,30	5,7	52,0	90	27,5	78
0,49	9,3	51,5	150	28,0	80
1,2	22,7	52,1	360	28,4	81
2,4	45,4	52,6	720	29,0	83

Die lineare Strömungsgeschwindigkeit bezieht sich auf die Gasgeschwindigkeit über dem Schiffchen (freier Rohrquerschnitt 105 mm²) und auf die Reaktionstemperatur von 595°. Die thermische Expansion des Ammoniaks ist also einberechnet. Eine Volumenvermehrung durch Ammoniakzerersetzung kommt bei dieser Temperatur noch nicht in Betracht.

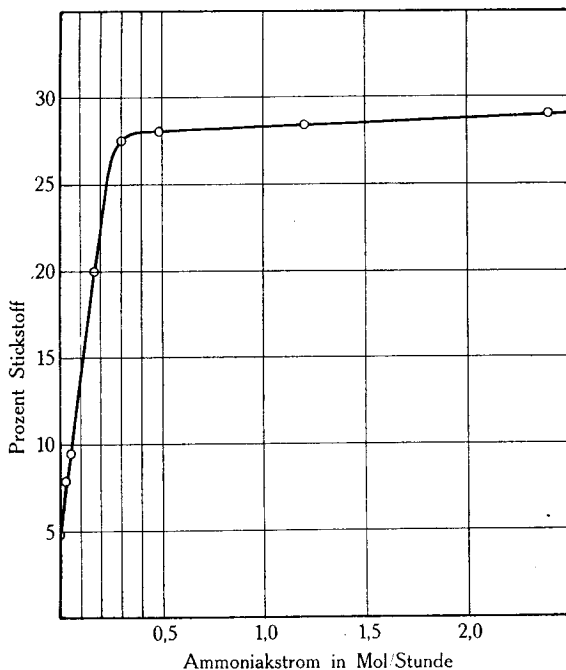
Die Berechnung des Ammoniaküberschusses bezieht sich wiederum auf 1/100 Mol Calciumcarbaminat. Sowohl hier als auch im vorhergehenden Abschnitt wird zur Erzielung eines annehmbaren Resultates (innerhalb 5 % des Höchstwertes) ein mindestens hundertfacher Ammoniaküberschuß benötigt.

Wie ein Versuch gezeigt hat, enthält das Reaktionsprodukt beim Erhitzen in ruhender Ammoniakatmosphäre (die natürlich durch die Zersetzungsgase verdrängt wurde) schon nach einer Versuchszeit von drei Minuten nur noch 5,4 % Stickstoff. Im Verlaufe von sechs Stunden sinkt dieser Wert, wie aus Tabelle 8 entnommen werden kann, auf 4,9 % ab.

Schon bei sehr kleinen Strömungsgeschwindigkeiten nimmt der Stickstoffgehalt rasch zu und erreicht bei 0,3 Mol/Stunde 27,5 %, gleich 95 % des mit 2,4 Mol Ammoniak/Stunde erreichten höchsten Wertes.

Fig. 7 Zersetzung von Calciumcarbaminat im Ammoniakstrom
 Stickstoffgehalt des Reaktionsproduktes als Funktion der Strömungs-
 geschwindigkeit des Ammoniaks

Reaktionstemperatur: 595° Reaktionszeit: 6 Stunden



Die hier erhaltenen höchsten Stickstoffgehalte liegen infolge eines schlechteren Ausgangsproduktes (mehr Carbonat im Carbaminat) um einige Prozent unter den in den vorhergehenden Versuchsreihen erzielten Werten.

In Übereinstimmung mit E. P. 328 743³³ kann also ausgesagt werden, daß eine möglichst große Geschwindigkeit des Azotierungsgases vorteilhaft ist.

5. Der Einfluß von Aufheizungsgeschwindigkeit und Überhitzung auf die Calciumcyanamidausbeute

Das bei diesen Versuchen verwendete Calciumcarbaminat wies folgende Zusammensetzung auf:

23,4 % Calcium 48,5 % Kohlendioxyd 21,4 % Stickstoff

Bei 600° und in einem Ammoniakstrom von 0,5 Mol/Stunde wurde der Einfluß der Aufheizungsgeschwindigkeit näher untersucht. Bei gleicher Reaktionszeit erhöht ein langsames Aufheizen die Stickstoffausbeute. Es hat den gleichen Einfluß wie eine Verlängerung der Reaktionszeit.

Hingegen zeigte es sich, daß eine Überhitzung des Calciumcarbaminates — die hierfür benötigte Zeitspanne ist in der Aufheizzeit inbegriffen — anschließend an das Aufheizen strikte vermieden werden muß. Wahrscheinlich treten sofort Kohlenstoffverluste durch verstärkte Carbonat-Dissoziation auf. In dem Maße aber, wie Calciumcarbonat dissoziiert, vermindert sich die Calciumcyanamidmenge, die gebildet werden kann.

Die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate finden sich in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tabelle 9

Einfluß von Aufheizgeschwindigkeit und Überhitzung auf die Bildung von Calciumcyanamid

Aufheizzeit Std. Min.		Reaktionszeit Std. Min.		max. erreichte Temperatur ° C	Stickstoff %	Calcium- cyanamid %
0	22	6	04	605	31,1	89
3	10	5	35	605	31,6	90
	19	9	00	605	32,6	93
	29	6	03	670	30,2	86
1	04	6	00	780	23,0	66

*6. Variierung der Versuchszeit
bei verschiedenen Reaktionstemperaturen*

Da die Relation «Reaktionszeit—Stickstoffgehalt des Reaktionsproduktes» je nach Versuchstemperatur verschieden ausfällt, wurden im folgenden diese Zusammenhänge etwas eingehender betrachtet.

Es wurde mit einem prinzipiell gleich konstruierten Quarzrohrföfen gearbeitet, bei dem aber infolge einer in ihrem Maximum stärker gekrümmten Temperatureichkurve die Temperaturdifferenz über die ganze Schiffchenlänge 30—40° ausmachte.

Calciumcarbaminat I der Zusammensetzung

22,3 % Calcium 48,1 % Kohlendioxyd 15,3 % Stickstoff

wurde in den in einem Ammoniakstrom von 0,5 Mol/Stunde ausgeführten Versuchen verwendet. Die Resultate sind in Tabelle 10 zusammengestellt und in Figur 8 graphisch aufgetragen.

Tabelle 10

Stickstoffgehalt in Abhängigkeit von Reaktionszeit und Versuchstemperatur

Reaktions- temperatur ° C	Reaktionszeiten						
	0'	10'	30'	1 h 30'	4 h	6 h	9 h
	Stickstoffgehalt in Prozent						
450	—	5,0	—	8,5	—	15,6	17,0
550	5,1	6,8	—	21,9	28,5	29,2	—
600	—	—	—	—	—	28,1	—
620	6,9	15,0	—	24,9	—	27,4	—
700	17,7	21,9	22,7	23,4	23,5	23,6	—
800	19,4	19,8	20,3	19,8	19,5	19,3	—
900	17,0	17,4	—	3,1	—	—	—

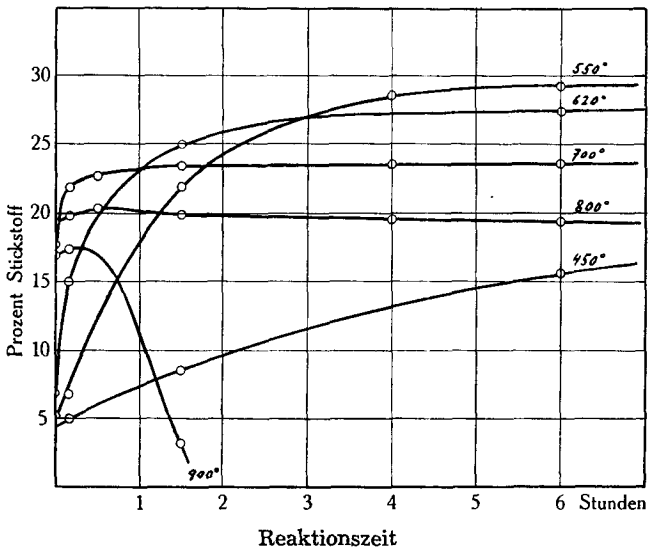
Bei den Versuchen mit sechsständiger Reaktionsdauer und einer Versuchstemperatur von 550 und 620° wurde nach *Caro*⁷² der Gehalt an Cyanamidstickstoff bestimmt.

Reaktionstemperatur	550°	620°
% Stickstoff nach <i>Kjeldahl-Pohland</i> ⁷¹	29,2	27,4
% Cyanamid-Stickstoff nach <i>Caro</i>	28,8	27,0

Nach *Hager* und *Kern*⁷⁵ ergibt die Methode von *Caro* etwas zu niedrige Werte. Es kann angenommen werden, daß der Stickstoff zu ungefähr 99 % in Form von Cyanamid im Reaktionsprodukt vorhanden ist.

⁷⁵ *Hager* und *Kern*, Z. angew. Ch. 29, 309 (1916).

Fig. 8 Zersetzung von Calciumcarbaminat im Ammoniakstrom
Stickstoffgehalt als Funktion der Versuchsdauer
Reaktionstemperatur als Parameter



Die Abnahme des Stickstoffgehaltes, die bei höheren Temperaturen mit längerer Reaktionszeit auftritt, läßt sich nach Perret³² dadurch erklären, daß der von der Dissoziation des Ammoniaks herstammende Wasserstoff bereits gebildetes Calciumcyanamid wieder zersetzt.

Die Verwendung eines anderen Zersetzungsofens mit größeren Temperaturdifferenzen über die ganze Schiffchenlänge und größere Temperaturschwankungen während der Reaktion verursachen bei diesen Versuchen ein um ca. 30° tiefer liegendes Temperaturoptimum.

7. Die Umwandlung der Cyanate in Cyanamide

Da im Verlauf des Calciumcarbaminatzersetzung auch Calciumcyanat entsteht, das sich anschließend in Calciumcyanamid umsetzt, wurden über die Umwandlung der Cyanate in Cyanamide einige Versuche ausgeführt.

Die Herstellung von Calciumcyanat, dessen Beschreibung als kristalliner Körper in der Literatur nicht gefunden werden konnte,

wurde mit negativem Erfolg versucht. Es konnten nur Salzgemische mit maximal 35 % Calciumcyanat erhalten werden. Wegen der Unerhältlichkeit von Calciumcyanat wurde die Cyanatumwandlung an der Überführung von Bleicyanat in Bleicyanamid studiert.

99 % reines, feinkristallines Bleicyanat wurde nach *Williams*⁷⁶ durch Umsetzung von Kaliumcyanat mit Bleinitrat hergestellt. Wie *Pfleger* im D. R. P. 139 456³⁰ festgestellt hat, setzt sich Bleicarbonat im Ammoniakstrom bei 380° in Bleicyanamid um. Er gibt an, daß sich als Zwischenprodukt Bleicyanat bildet.

Die Versuche wurden analog zu denen mit Calciumcarbaminat ausgeführt, in einem Ammoniakstrom von 0,5 Mol/Stunde und mit einer Reaktionsdauer von sechs Stunden. Die Resultate sind in Tabelle 11 und in Figur 9 aufgetragen.

$$\text{Pb(OCN)}_2 = \text{PbNCN} + \text{CO}_2$$

Molgewicht	291,2	247,2	44
Bleigehalt in %	71,2	83,8	

Tabelle 11

Umsetzung von Bleicyanat in Bleicyanamid

Reaktions- temperatur ° C	Bleigehalt %	Bleicyanamid %	Rest %	Farbe
265	73,2	20	80 Bleicyanat	hellgelb
355	83,3	96	4 »	dunkelgelb
415	84,05	98,5	1,5 Blei	gelb-grünl.
440	84,45	96	4 »	grüngelb

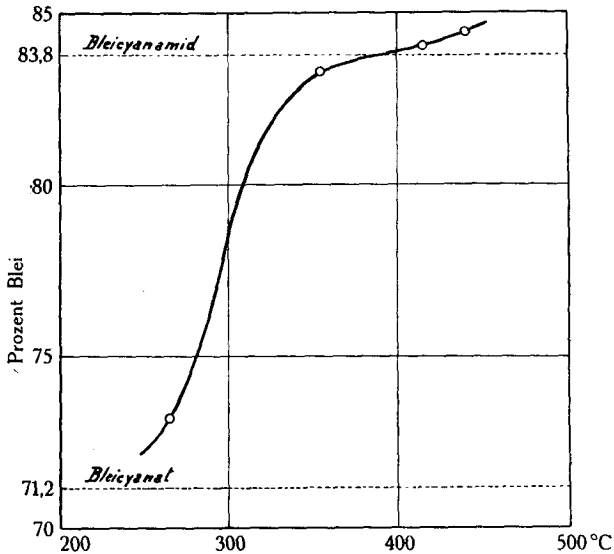
Der Bleicyanamidgehalt wurde aus dem Bleigehalt berechnet, der nach *Treadwell*⁷⁷ als Bleichromat bestimmt worden war. Bei Temperaturen über dem Optimum wurde ein Teil des Bleicyanamides unter Abscheidung von Blei zersetzt, eine Erscheinung, die seinerzeit schon *Drechsel*⁷⁸ beobachtet hatte.

⁷⁶ *Williams*, Z. f. Ch. 352 (1868), Ref.: Beilstein 3, 35 (1921).

⁷⁷ *Treadwell*, Tab. quant. Anal., 56, Wien 1938.

⁷⁸ *Drechsel*, J. pr. [2] 11, 309 (1875).

Fig. 9 **Umwandlung von Bleicyanat in Bleicyanamid**
 Bleigehalt des Reaktionsproduktes in Funktion der Versuchstemperatur
 Reaktionszeit: 6 Stunden. Ammoniakstrom: 0.5 Mol/Stunde.



Wie aus der graphischen Darstellung entnommen werden kann, ist bei 390° das Bleicyanat praktisch quantitativ in Bleicyanamid übergegangen. Wenn der Rückschluß erlaubt ist, so kann angenommen werden, daß auch Calciumcyanat sich quantitativ in Calciumcyanamid umsetzt.

8. Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Azotierungsversuche von Calciumcarbaminat I seien im folgenden kurz zusammengefaßt:

Die Zersetzung von Calciumcarbaminat scheint gemäß dem von Franck³¹ vorgeschlagenen Reaktionsschema zu verlaufen.

Im Gebiet von 200° beginnt die Umwandlung eines Teils des Calciumcarbaminates in Calciumcyanat. Dieses ist nur innerhalb eines relativ engen Temperaturintervalls beständig und zerfällt zwischen 300 und 450° in Calciumcyanamid. Der Hauptteil des Carbaminates zersetzt sich aber in Calciumcarbonat. Da trotz der großen Molekulargewichtsabnahme die äußere Form der Calciumcarbaminat I -Kristalle unverändert erhalten bleibt, bildet sich ein sehr oberflächenreiches, zur Azotierung denkbar gut geeignetes Calciumcarbonat. Die Hauptmenge des Calciumcyanamids

entsteht durch die bei 400—450° beginnende Azotierung dieses Carbonates mit Ammoniak.

Bei der optimalen Reaktionstemperatur von 600° werden die höchsten Stickstoffgehalte bei möglichst langen Reaktionszeiten und sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten des Ammoniaks erreicht. Die Art des Aufheizens übt keinen nennenswerten Einfluß aus. Eine Überschreitung der optimalen Temperatur in der Aufheizperiode muß aber strikte vermieden werden. Die über 600° immer stärker in Erscheinung tretende Calciumcarbonatspaltung in Calciumoxyd und Kohlendioxyd ist die Hauptursache für die Ausbeuteabnahme in diesem Temperaturgebiet. Oberhalb 700° nimmt mit längeren Versuchszeiten der Stickstoffgehalt wieder ab, wahrscheinlich unter dem Einfluß des durch die Dissoziation des Ammoniaks gebildeten Wasserstoffs.

Der Cyanamidanteil am Stickstoffgehalt der Reaktionsprodukte beträgt bei 600° ungefähr 99 %.

Der Stickstoffgehalt des Reaktionsproduktes ist auch von der Reinheit des verwendeten Calciumcarbaminates abhängig. Er vermindert sich mit steigendem Carbonatgehalt des Ausgangsproduktes.

Der höchste Stickstoffgehalt aller ausgeführten Versuche ergab sich bei der Azotierung eines Calciumcarbaminates folgender Zusammensetzung:

23,5 % Calcium, 48,6 % Kohlendioxyd und 22,4 % Stickstoff.

Diese Analyse entspricht, wie auf Seite 34 ausgerechnet worden ist, einer Zusammensetzung von

93 % Calciumcarbaminat · 1 Ammoniak
7 % Calciumcarbonat

Mit sechsständiger Reaktionszeit und bei einer Versuchstemperatur von 595° wurde in einem Ammoniakstrom von 0,5 Mol/Stunde ein Produkt mit 32,9 % Stickstoff = 94 % Calciumcyanamid erhalten.

Mindestens so wesentlich wie die hohen Stickstoffgehalte ist die Tatsache, daß diese Werte schon bei einer Reaktionstemperatur von 600° erreicht werden konnten. Ein so tief wie möglich liegendes Temperaturoptimum ist wegen der mit steigender Temperatur zunehmenden Ammoniakzersetzung sehr wichtig.

Nach allen aufgefundenen Literaturstellen und Patentschriften liegt die optimale Reaktionstemperatur für die Azotierung von Calciumcarbonat mit Ammoniak bei 700—800°.

Nur für andere Verfahren wurden auch tieferliegende Temperaturoptima erwähnt:

*Wittek*⁷⁹ azotiert Calciumoxyd im Ammoniak-Kohlenmonoxydstrom bei 680—720° und im Blausäurestrom bei 600°. Die letztere Reaktion verläuft auch nach *Frank* und *Caro*⁸¹ im Gebiet von 550 bis 600° am besten (man vergleiche aber auch die gegenteiligen Aussagen in D. R. P. 481 790⁴⁷).

V. Azotierung von durch Zersetzung organischer Calciumsalze hergestelltem Calciumcarbonat im Ammoniakstrom

Die Hauptreaktion bei der Herstellung von Calciumcyanamid aus Calciumcarbaminat besteht in der Azotierung des Calciumcarbonates, das durch die Zersetzung des Carbaminates entsteht. Es liegt daher der Gedanke nahe, auch andere durch Zersetzung von Calciumverbindungen hergestellte Carbonate Azotierungsversuchen mit Ammoniak zu unterwerfen.

1. Azotierung von Calciumoxalat

Nach den Angaben von *Peltier* und *Duval*⁸² zersetzt sich Calciumoxalat beim Erhitzen auf über 420° quantitativ in Calciumcarbonat. Bei weiterer Temperatursteigerung beginnt ab 650° der Zerfall dieses Carbonates in Calciumoxyd und Kohlendioxyd spürbar zu werden.

Calciumoxalat wurde aus einer Calciumchloridlösung durch Zutropfenlassen einer Lösung von Ammoniumoxalat in der Hitze ausgefällt. Durch Trocknen des Niederschlages bei 100—110° wurde ein Produkt mit ca. einem Mol Kristallwasser erhalten. Dieses wurde im Ammoniakstrom (0,55 Mol pro Stunde) sechs Stunden auf 450—850° erhitzt. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung und die Ausführung der Analyse der anfallenden Produkte entsprachen genau den mit Calciumcarbaminat ausgeführten Versuchen. Die Resultate sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Die optimalen Reaktionsbedingungen und die besten Resultate — in bezug auf den Stickstoffgehalt des Reaktionsproduktes — stimmen mit den bei der Azotierung des Calciumcarbaminates erhaltenen Werten weitgehend überein (Figur 10). Auch hier ergaben ver-

⁷⁹ *Wittek*, D.R.P.-Anm. W 85 078 (1931).

⁸⁰ *Wittek*, D.R.P. 588 761 (1930).

⁸¹ *Frank* und *Caro*, A.P. 1 745 350 (1930).

⁸² *Peltier* und *Duval*, Anal. chim. Acta 1, 345 (1947).

schiedene Ansätze des Ausgangsproduktes nicht genau dieselben Resultate bei der Azotierung. Im Stickstoffgehalt traten Schwankungen von 1—2 % auf.

Tabelle 12
Zersetzung von Calciumoxalat im Ammoniakstrom

Reaktions- temperatur ° C	Stickstoff %	Calciumcyanamid %	Farbe des Reaktionsproduktes
435	2,6	7	hellbraun
490	7,6	22	grau
545	27,3	78	dunkelgrau
595	31,3	89	»
625	30,8	88	»
675	27,6	79	grau-bräunlich
735	19,9	57	hellgrau
840	14,8	42	weiß

2. Azotierung von Calciumtartrat

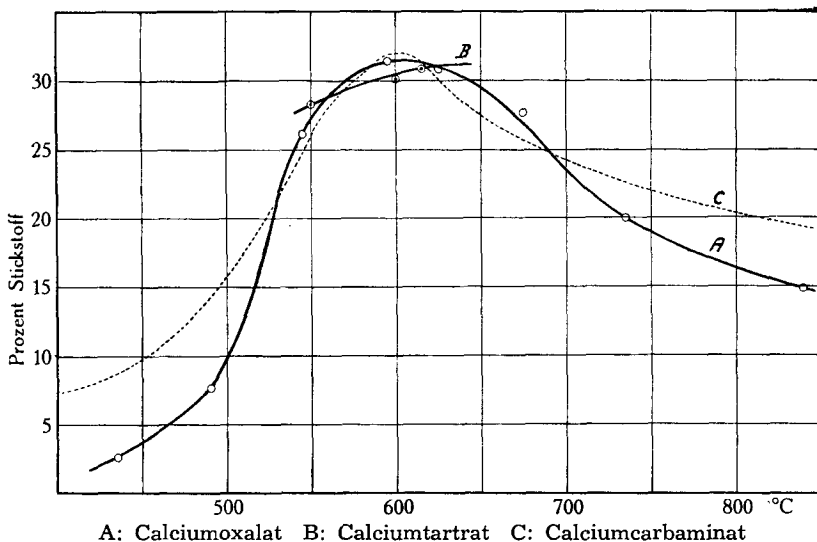
Nach *Peltier* und *Duval*⁹² zersetzt sich auch Calciumtartrat beim Erhitzen auf über 420° in Calciumcarbonat. Ein kristallwasserreiches Calciumtartrat wurde durch langsame Zugabe einer Calciumchlorid- zu einer Natriumtartratlösung hergestellt. Durch Trocknung bei 120—130° entstand ein kristallwasserarmes, leicht braunes Produkt, mit dem die Azotierungsversuche unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie mit Calciumoxalat ausgeführt wurden. Alle Reaktionsprodukte waren tiefschwarz. Die Resultate sind in Tabelle 13 aufgeführt und ebenfalls in Figur 10 eingetragen. Sie stimmen mit den bei der Azotierung von Carbaminat und Oxalat erhaltenen Werten überein.

Tabelle 13
Zersetzung von Calciumtartrat im Ammoniakstrom

Reaktionstemperatur ° C	Stickstoffgehalt %	Calciumcyanamidgehalt %
550	28,3	81
600	30,1	86
615	30,7	88

Fig. 10 Zersetzung von Calciumoxalat und Calciumtartrat im Ammoniakstrom

Stickstoffgehalt der Reaktionsprodukte in Funktion der Versuchstemperatur
Vergleich mit der Azotierungskurve von Calciumcarbaminat



A: Calciumoxalat B: Calciumtartrat C: Calciumcarbaminat

Die Azotierung von Calciumcarbonat, das durch thermische Zersetzung anderer Calciumverbindungen hergestellt wurde, ergibt — wie die Versuche zeigen — ebenfalls Produkte mit sehr hohem Gehalt an Calciumcyanamid. Bei den gleichen optimalen Bedingungen, wie sie zur Azotierung von Calciumcarbaminat verwendet wurden, lassen sich praktisch gleich hohe Ausbeuten an Calciumcyanamid erzielen. Das kann als ein Beweis dafür angesehen werden, daß die Umwandlung des Calciumcarbaminates in das Calciumcyanamid zum überwiegenden Teil auf der Azotierung des Calciumcarbonates beruht, das durch die Zersetzung des Carbaminates entsteht.

Es ist auch erklärbar, warum sich bei der Verwendung von Carbaminat als Ausgangsprodukt etwas höher liegende Ausbeuten erzielen lassen:

Die über Cyanat verlaufende Nebenreaktion vollzieht sich wahrscheinlich unter quantitativer Bildung von Calciumcyanamid, wie anhand der Umsetzung von Bleicyanat in Bleicyanamid gezeigt werden konnte.

Die Azotierung von Calciumcarbonat verläuft wohl zu einem hohen Prozentsatz unter Bildung von Calciumcyanamid. Je nach

der Form, in der das Carbonat vorliegt, entstehen aber infolge der gleichzeitig stattfindenden Dissoziation zu Calciumoxyd und Kohlendioxyd mehr oder weniger große Verluste an Kohlenstoff. Diese wirken sich in einem entsprechend geringeren Gehalt an Cyanamid im Reaktionsprodukt aus.

Die über Cyanat verlaufende Reaktion wird also bei äquimolaren Mengen des Ausgangsproduktes mehr Cyanamid ergeben als die über Carbonat gehende.

VI. Azotierung von Calciumcarbonat im Ammoniakstrom

Zum Vergleich mit den durch thermische Zersetzung von Calciumverbindungen hergestellten Carbonaten wurden auch mit nach andern Methoden erhaltenen Calciumcarbonaten Azotierungsversuche durchgeführt. Alle Umsetzungen vollzogen sich bei sechsständiger Reaktionszeit in einem Ammoniakstrom von 0,55 Mol/Stunde.

1. Variierung der Reaktionstemperatur

Gefälltes, analysenreines (puriss. ad anal.) Calciumcarbonat, hergestellt durch Siegfried in Zofingen und im folgenden «Calciumcarbonat I» genannt, wurde im Ammoniakstrom bei Temperaturen von 550—850° azotiert. Die Durchführung der Reaktion erfolgte analog zu den Versuchen mit Calciumcarbaminat. Die Resultate sind in Tabelle 14 zusammengefaßt. In Figur 11 werden die Azotierungskurven von Calciumcarbonat I und von Calciumcarbaminat miteinander verglichen. Bei der Azotierung des Carbonates wurde ein um 50° höher liegendes Temperaturoptimum der Azotierungsreaktion erhalten. Sowohl bei unter als auch bei über dem Optimum liegenden Temperaturen ergaben die mit dem Carbonat durchgeführten Versuche einen stärkeren Abfall der Ausbeutekurve. Diese erreichte in ihrem Maximum gerade knapp diejenige des Calciumcarbaminates. Die Azotierbarkeit dieses gefällten Calciumcarbonates ist also in jeder Beziehung schlechter als die der durch thermische Zersetzung erhaltenen Carbonate.

Wojtkiewicz⁴⁵ hat auch einige Versuche mit Calciumcarbonat gleicher Qualität unter annähernd gleichen Bedingungen durchge-

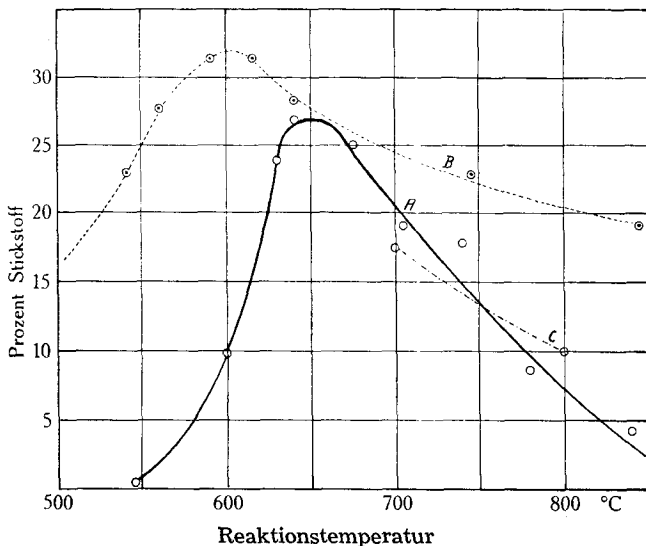
führt. Seine Resultate, die mit den hier erhaltenen Werten gut übereinstimmen, sind ebenfalls in Figur 11 eingezeichnet.

Tabelle 14

Azotierung von Calciumcarbonat I im Ammoniakstrom

Reaktionstemperatur ° C	Stickstoffgehalt %	Calciumcyanamidgehalt %
545	0,5	1
600	9,8	28
630	23,9	68
640	26,9	77
675	25,0	71
705	19,1	55
740	17,9	51
780	7,5	21
840	4,2	12

Fig. 11 **Azotierung von Calciumcarbonat im Ammoniakstrom**
Stickstoffgehalt in Funktion der Versuchstemperatur (A)
Vergleich mit der Azotierungskurve von Carbaminat (B) und mit den von
Wojtkiewicz (C) erhaltenen Werten



2. Einfluß von Korngröße und Schichtdicke

Alle in dieser Arbeit verwendeten Calciumcarbonate besaßen einen unter 0,06 mm (10 000 Maschen/cm²-Sieb) liegenden Korndurchmesser.

Zwischen dem ungemahlene (CaCO_3 Ia) und dem zwei Stunden in einer Porzellan-Kugelmühle bis zur Staubfeinheit gemahlene (CaCO_3 Ib) Calciumcarbonat I konnten keine Unterschiede in der Azotierbarkeit festgestellt werden. Dagegen wies das feinere eine Abhängigkeit des Azotierungsgrades von der vorgelegten Versuchsmenge (d. h. Schichtdicke) auf, die an dem ungemahlene Calciumcarbonat I nicht beobachtet wurde.

Bei Versuchen, die mit einer neuen Sendung Calciumcarbonat gleicher Qualität durchgeführt wurden, ergab sich ein etwa 20° tiefer liegendes Temperaturoptimum der Azotierungsreaktion. Es wurde auch eine Differenz zwischen der Azotierbarkeit des ungemahlene (CaCO_3 IIa) und des sechs Stunden in der Kugelmühle gemahlene (CaCO_3 IIb) Calciumcarbonat II konstatiert.

Zur weiteren Untersuchung des Einflusses der Korngröße wurde durch rasches Zusammengießen einer Calciumchloridlösung (92 g $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{aq}$ in 250 ccm Wasser) und einer Natriumcarbonatlösung (42 g Na_2CO_3 in 250 ccm Wasser) bei Zimmertemperatur ein Calciumcarbonat-Gel hergestellt. Dieses kristallisierte nach ca. 15 Minuten innert einiger Sekunden schlagartig aus. Es wurde sofort abfiltriert und gut ausgewaschen. Die mit diesem sehr feinkristallinen Produkt (CaCO_3 III) ausgeführten Versuche ergaben aber nur wenig über 20 % liegende Stickstoffgehalte.

Wie die Zusammenstellung der Resultate (Tabelle 15) zeigt, lassen sich durch Verkleinerung der Korngröße tiefere Reaktionstemperaturoptima, nicht aber wesentlich höhere Ausbeuten erzielen. Wahrscheinlich wächst mit der Vergrößerung der Oberfläche nicht nur die Azotierbarkeit, sondern auch die Neigung zur Dissoziation in Calciumoxyd und Kohlendioxyd.

3. Azotierung von Calcit und Aragonit

Nach *Favre*⁸³ lassen sich die beiden wichtigsten kristallinen Modifikationen von Calciumcarbonat, Calcit und Aragonit, bei bestimmten Versuchstemperaturen durch Ausfällen rein darstellen. Unterhalb 35° scheidet sich bei doppelten Umsetzungen zwischen Natriumcarbonat und Calciumchlorid der instabile, rasch

⁸³ *Favre*, C. r. 222, 140 (1946).

in Calcit übergehende Vaterit aus. Bei 60° besteht der Niederschlag aus reinem Aragonit.

Die mit den zwei auf diese Weise hergestellten Modifikationen ausgeführten Versuche ergaben nur kleine Unterschiede. Diese können auch von den durch die verschiedenen Fällungstemperaturen verursachten Unterschieden in der Korngröße herrühren.

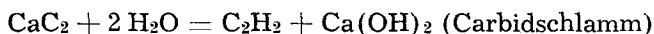
4. Azotierung des Zersetzungsproduktes von Calciumcarbonat hexahydrat

Nach Krauss und Schriever⁸⁴ wird das Hexahydrat von Calciumcarbonat durch sehr langsame Zugabe einer 0,1 normalen Sodalösung zu einer 0,1 normalen Calciumchloridlösung bei 0° hergestellt. Es ist sehr unbeständig und zerfällt schon bei Zimmertemperatur in Calcit und Wasser.

Entgegen den Erwartungen verliefen die Azotierungsversuche mit dem durch die Zersetzung des Hexahydrates sich bildenden Calciumcarbonat nur unter relativ mäßiger Stickstoffbindung.

5. Azotierung von aus Carbid Schlamm hergestelltem Calciumcarbonat

Zur Untersuchung des Verhaltens eines technischen Abfallproduktes wurden mit Calciumcarbonat, das durch Carbonisierung von Carbid Schlamm hergestellt worden war, einige Azotierungsversuche durchgeführt.



Der verwendete Carbid Schlamm stammte aus den Ablagerungen Gamsenried der Chemischen Fabriken Lonza. Gemäß einer von der Fabrik mitgeteilten Analyse bestehen diese Aufschüttungen auch nach längerer Lagerung noch zu ungefähr 90 % aus Calciumhydroxyd.

Eine wässrige Suspension dieses Carbid Schlamm-Calciumhydroxydes wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd carbonisiert. Das anfallende Calciumcarbonat wies folgende Analyse auf:

38,6 % Calcium
40,3 % Kohlendioxyd
19,3 ccm 1n Salzsäure / g Substanz

Die Azotierungen ergaben nicht so hohe Stickstoffgehalte wie die Versuche mit reinem Calciumcarbonat. Dagegen wurden bei den tieferen, unter 600° liegenden Reaktionstemperaturen bessere

⁸⁴ Krauß und Schriever, Z. anorg. Ch. 188, 259 (1930).

Ausbeuten erzielt. Dieser abweichende Verlauf der Azotierungskurve (Figur 12) wird dem Einfluß der im Carbidenschlamm enthaltenen Verunreinigungen zuzuschreiben sein.

Alle diese Versuche sind in Tabelle 15 eingetragen. Drei Versuchsserien sind außerdem noch in Figur 12 graphisch dargestellt, in die zum Vergleich auch die Azotierungskurven von Calciumcarbaminat und Calciumcarbonat I aufgenommen worden sind.

Mit keinem der durch Ausfällen hergestellten Calciumcarbonate gelang es in irgend einem Temperaturgebiet Ausbeuten zu erhalten, wie sie bei der Azotierung der durch thermische Zersetzung hergestellten Calciumcarbonate erreicht worden sind. Dagegen liegen die optimalen Temperaturen schon bei der Azotierung von Calciumcarbonat I mit 650° wesentlich unterhalb den in der Literatur angegebenen Werten von 700—800° (s. S. 19). In weiteren Versuchen ist es gelungen, diese Temperatur bis auf 575° zu senken (Calcit). Im Hinblick auf eine technische Durchführung der Reaktion ist jede Temperatursenkung nicht nur wegen der damit verbundenen Ersparnis an calorischer Energie, sondern hauptsächlich wegen der dadurch verminderten Ammoniakzersetzung von Bedeutung.

Bei Reaktionstemperaturen unterhalb 600° C ist in dem für diese Versuche verwendeten Ofen keine Ammoniakzersetzung mehr festzustellen. Im Kleinversuch scheint also das Ziel: «Stickstoffbindung ohne Ammoniakzersetzung» erreicht zu sein. Bei den durch größere Ofentypen verursachten längeren Kontaktzeit wird die Dissoziation des Ammoniaks aber sicher wieder auftreten. Auch das Azotierungsgut selbst wird in dieser Beziehung eher einen schlechten Einfluß ausüben. Durch größere Geschwindigkeit der Azotierungsgase wird der Ammoniakzerfall kaum mit Erfolg zu bekämpfen sein, da die durch die Zunahme der Strömungsgeschwindigkeit verursachte Abnahme der Zersetzung pro Volumeneinheit durch die dabei benötigten größeren Gasmengen ungefähr kompensiert werden wird.

Es wird deshalb die Aufgabe weiterer Untersuchungen sein, durch Verbesserungen in der Herstellung des Ausgangsproduktes höhere Stickstoffausbeuten und tiefere Reaktionstemperaturen zu ermöglichen. Auch die Beimischung anderer Verbindungen in kleinen Mengen — deren Einfluß u. a. schon *Wojtkiewicz*⁵³ untersucht hat — dürfte einen günstigen Einfluß in dieser Richtung ausüben.

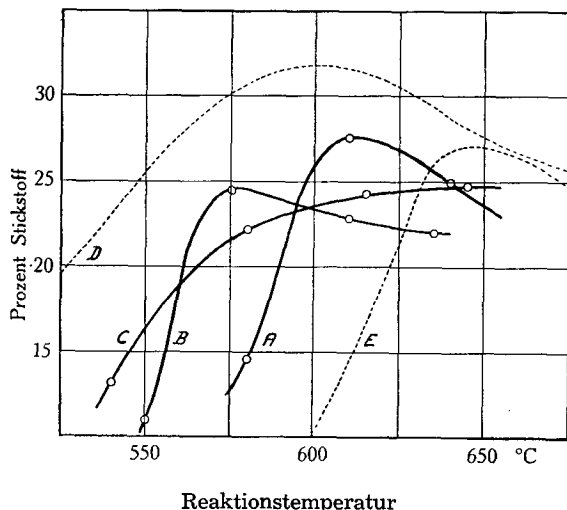
*6. Zusammenstellung der durch die Azotierung
verschiedener Calciumcarbonate erhaltenen Resultate*

Tabelle 15 Azotierung verschiedener Calciumcarbonate

Ausgangs- produkt	Ein- waage mg	Rück- stand %	Reaktions- temperatur ° C	Stick- stoff %	Calcium- cyanamid %
CaCO ₃ Ia	1710	74,2	640	26,9	77
	475	73,5	640	26,8	77
CaCO ₃ Ib	2820	78,3	640	21,8	62
	920	75,4	640	26,8	77
CaCO ₃ IIa	1870	89,1	580	10,1	29
	1330	74,3	605	26,2	75
	2370	71,2	640	23,5	67
CaCO ₃ IIb	1330	85,2	580	14,5	41
	1210	74,6	610	27,7	79
	1340	73,5	640	24,9	71
	4190	72,7	640	22,5	64
CaCO ₃ III	605	77,0	550	14,2	40
	600	68,2	575	20,9	60
	580	68,4	610	21,0	60
Calcit	610	86,6	550	10,9	31
	625	74,3	575	24,4	70
	600	70,1	610	22,8	65
	525	69,1	635	21,9	63
Aragonit	545	72,9	575	24,1	69
	540	69,4	610	22,4	64
	485	68,2	635	20,4	58
Calciumcarbonat aus CaCO ₃ · 6 H ₂ O	1190	79,3	545	12,3	31
	1520	70,7	600	22,5	64
	1580	68,2	645	21,7	62
Calciumcarbonat aus Carbidschlamm	1150	87,0	540	13,1	37
	1070	79,8	580	22,1	63
	1320	77,0	615	24,2	69
	1330	75,3	645	24,7	70

Azotierung einiger Calciumcarbonate im Ammoniakstrom

Stickstoffgehalt der Reaktionsprodukte als Funktion der Versuchstemperatur.
Vergleich mit den entsprechenden Kurven für Calciumcarbaminat und Calciumcarbonat I.



- A Calciumcarbonat Iib
- B Calcit
- C Calciumcarbonat aus Carbid-schlamm
- D Calciumcarbaminat
- E Calciumcarbonat Ia

7. Bestimmung des Schüttgewichtes der zur Azotierung verwendeten Calciumcarbonate

Die Bestimmung des Schüttgewichtes (Gewicht der Körner pro Volumeneinheit, in g/cm) bietet eine gewisse Vergleichsmöglichkeit zwischen den einzelnen Calciumcarbonaten. Das Schüttgewicht einer Substanz wird bestimmt, indem man sie in einen kalibrierten Zylinder einfüllt und so weit als möglich zusammenklopft. Durch Hinzufügen oder Wegnehmen wird die Substanzsäule auf eine Marke genau eingestellt und gewogen. Einigermaßen reproduzierbare Resultate lassen sich nur durch genaues Einhalten der immer gleichen Arbeitsweise erzielen.

Es wurden folgende zwei Werte unterschieden:

Minimales Schüttgewicht: Lockerste erhaltliche Aufschüttung (ohne Luftkanäle, homogenes Aussehen!)

Maximales Schüttgewicht: Die Substanz wird bis zur Volumenkonstanz zusammengeklöpft.

Aus den in Tabelle 16 eingetragenen Werten kann kein Zusammenhang zwischen Schüttgewicht, maximalem Stickstoffgehalt und optimaler Reaktionstemperatur herausgelesen werden.

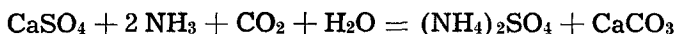
Tabelle 16

Schüttgewicht einiger Calciumcarbonate

Calciumcarbonat-Art	Minimales Schüttgewicht g/ccm	Maximales Schüttgewicht g/ccm	Maximaler N-Gehalt %	Optimale Reaktionstemperatur ° C
aus Carbid Schlamm	0,2	0,6	24,7	645
Aragonit	0,2	0,85	24,1	575
Calcit	0,2	0,9	24,4	575
CaCO ₃ III	0,4	1,1	21,0	610
aus CaCO ₃ · 6 aq	0,8	1,25	22,5	600
CaCO ₃ IIa	0,7	1,4	26,2	605
CaCO ₃ IIb	0,9	1,55	27,7	610

8. Azotierung von Calciumcarbonat-Calciumsulfat-Gemischen

Beim Gips-Ammonsulfat-Prozeß zur Herstellung von Ammoniumsulfat entsteht eine äquivalente Menge von gipshaltigem Calciumcarbonat.



Da dieses Abfallprodukt s. Zt. nicht erhaltlich war, wurden verschiedene Gemenge von Gips (Calciumsulfatdihydrat) und Calciumcarbonat (CaCO₃ IIa) der Azotierung unterworfen. Die Versuche, in Tabelle 17 eingetragen, wurden bei einer Reaktionstemperatur von 640° in einem Ammoniakstrom von 0,55 Mol/Stunde mit sechsständiger Reaktionszeit durchgeführt.

Tabelle 17

Azotierung von Calciumcarbonat-Sulfat-Gemischen

CaCO ₃ %	CaSO ₄ ·2aq %	Einwaage mg	Rückstand %	Stickstoff %	Stickstoff, nur auf CaCO ₃ bezogen %
100	0	2370	71,2	23,5	23,5
97,1	2,9	2650	72,2	23,0	23,6
96,6	3,4	2910	72,4	23,0	23,8
95,0	5,0	2400	73,5	23,5	24,7
84,5	15,5	2760	74,8	20,3	24,0
57,5	42,5	2360	80,7	14,1	24,6

Bei kleinen Beimischungen von Gips bleibt der Stickstoffgehalt des Reaktionsproduktes trotz der Anwesenheit dieses inerten Gemengebestandteiles auf der gleichen Höhe. Bei größeren Sulfatgehalten geht die Abnahme der Ausbeute parallel der theoretisch zu erwartenden Abnahme des Stickstoffgehaltes. Nur auf den Anteil an Calciumcarbonat bezogen bleibt das Ausmaß der Azotierung praktisch konstant. Calciumsulfat selbst wird z. T. zu Sulfiten und Sulfiden reduziert.

Die Azotierung von Calciumcarbonat mit Ammoniak scheint also durch die Anwesenheit von Calciumsulfat nicht ungünstig beeinflusst zu werden.

VII. Berechnung der Zusammensetzung der Azotierungsprodukte von Calciumcarbonat

Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes aus Calciumcyanamid, Calciumoxyd und Calciumcarbonat kann rechnerisch ermittelt werden.

Der Gehalt an Calciumcyanamid im Reaktionsprodukt ergibt sich aus der Stickstoffanalyse. Die Menge des anfallenden Calciumoxyds und Calciumcarbonates wird aus dem Gewicht des Reaktionsproduktes — ausgedrückt in Gewichtsprozent des Aus-

gangsstoffes — und dessen Gehalt an Calciumcyanamid berechnet. Bei Verwendung von 1 Mol Calciumcarbonat als Ausgangsstoff wird im Reaktionsprodukt, da sich durch die Reaktion die Anzahl Mole Calciumverbindungen nicht ändert, auch die Summe der molaren Anteile der einzelnen Komponenten gleich 1 sein.

A Gewichtsprozent Calciumcyanamid im Reaktionsprodukt

B Gewicht des Reaktionsproduktes, in Gewichtsprozent des Ausgangsstoffes

x Prozent Calciumoxyd im Reaktionsprodukt

100 — x — A Prozent Calciumcarbonat im Reaktionsprodukt

$$\frac{A \cdot B}{100 \cdot 80} + \frac{x \cdot B}{100 \cdot 56} + \frac{(100-x-A) \cdot B}{100 \cdot 100} = 1$$

$$\frac{44x}{5600} = \frac{100}{B} - \frac{A}{400} - 1$$

$$x = \frac{12730}{B} - 0,318A - 127,3$$

Die auf diese Weise erhaltenen Resultate weisen eine Genauigkeit von $\pm 1-2\%$ auf, da von folgenden vereinfachenden Voraussetzungen ausgegangen wurde:

- a) Der Stickstoff ist im Reaktionsprodukt nur in Cyanamidform vorhanden
- b) Das verwendete Calciumcarbonat ist 100 %ig rein
- c) Die ausgeführten Analysen sind absolut genau.

Diese Bestimmungsmethode wird im folgenden zur Berechnung von zwei Beispielen verwendet:

1. Zusammensetzung der Azotierungsprodukte von Calciumcarbonat I

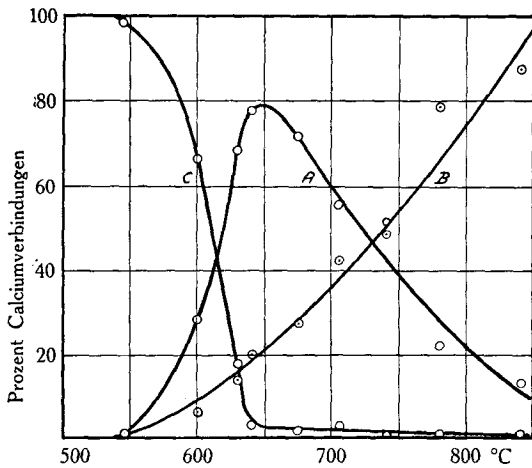
Die bei der Berechnung erhaltenen Resultate sind in Tabelle 18 zusammengestellt und in Figur 13 graphisch dargestellt.

Tabelle 18

Zusammensetzung der Azotierungsprodukte von Calciumcarbonat I

Reaktions- temperatur ° C	Rückstand %	Calcium- cyanamid %	Calcium- carbonat %	Calcium- oxyd %
545	99,4	1	98	1
600	89,4	28	66	6
630	78,2	68	18	14
640	74,2	77	3	20
675	71,8	71	2	27
705	68,3	55	3	42
740	66,6	51	1	48
780	60,0	21	1	78
840	58,3	12	1	87

Fig. 13 Zusammensetzung der Azotierungsprodukte von Calciumcarbonat I



Reaktionstemperatur

A Calciumcyanamid

B Calciumoxyd

C Calciumcarbonat

2. Zusammensetzung der Azotierungsprodukte von Calciumoxalat

Die bei der Berechnung erhaltenen Resultate sind in Tabelle 19 zusammengestellt und in Figur 14 graphisch aufgetragen.

Tabelle 19

Zusammensetzung der Azotierungsprodukte von Calciumoxalat

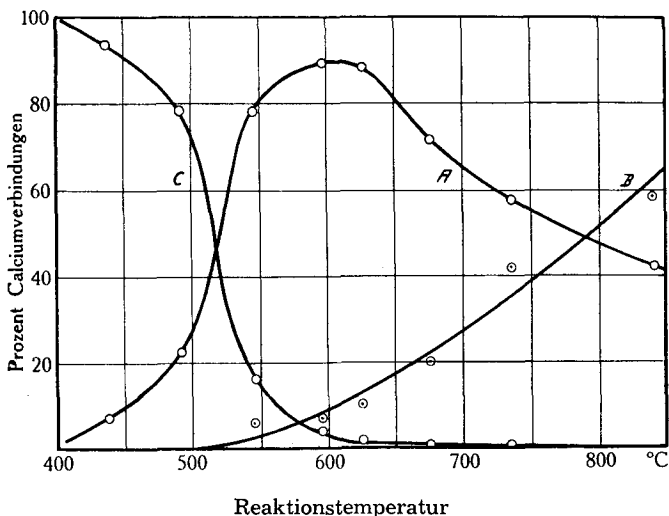
Reaktions- temperatur ° C	Rückstand %	theoretischer Rückstand %	Calcium- cyanamid %	Calcium- carbonat %	Calcium- oxyd %
435	67,6	98,0	7	93	0
490	65,5	95,1	22	78	0
545	56,4	81,1	78	16	6
595	54,2	78,6	89	4	7
625	53,2	77,1	88	2	10
675	50,9	73,7	79	1	20
735	47,0	68,1	57	1	42
840	44,0	63,7	42	0	58

Die Umrechnung des Rückstandes (in Prozent des als Ausgangsstoff verwendeten kristallwasserhaltigen Calciumoxalates) auf denjenigen Wert, der reinem Calciumcarbonat als Ausgangsstoff entsprechen würde, wurde folgendermaßen durchgeführt: Es wird angenommen, daß das bei 435° anfallende Reaktionsprodukt nicht über 1 % Calciumoxyd enthält. 7 % Calciumcyanamid im Reaktionsprodukt entsprechen dann einem theoretischen Rückstand von 98 %, bezogen auf reines Calciumcarbonat. Effektiv wurde aber mit 67,6 % Rückstand ein nur 69 % so großer Wert erhalten, d. h. das verwendete Calciumoxalat entspricht einem 69 %-igen Calciumcarbonat.

Die auf diese Weise berechneten Zusammensetzungen stimmen nicht genau, wohl aber der Größenordnung nach mit dem wirklichen Gehalt an Calciumoxyd und Calciumcarbonat im Reaktionsprodukt überein.

Fig. 14 **Zusammensetzung der Azotierungsprodukte von Calciumoxalat**

A Calciumcyanamid B Calciumoxyd C Calciumcarbonat



VIII. Zusammenfassende Betrachtung der Azotierung von Calciumcarbonat im Ammoniakstrom

Aus den in Abschnitt II—VI erhaltenen Versuchsergebnissen und den in Abschnitt VII durchgeführten Berechnungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Die Azotierung des Calciumcarbonates scheint eng mit dessen Dissoziation zusammenzuhängen. Das erste Auftreten der Stickstoffbindung vollzieht sich im Temperaturgebiet der beginnenden Dissoziation des Calciumcarbonates.

Calciumcarbonat ist im Reaktionsprodukt in wesentlichen Mengen nur bei unterhalb dem Optimum liegenden Versuchstemperaturen vorhanden, allerdings unter der Voraussetzung, daß nicht zu große, den freien Gasaustausch behindernde Korngrößen und Schichtdicken verwendet werden. Calciumoxyd tritt sowohl oberhalb als auch unterhalb der optimalen Temperatur auf. Reaktionsprodukte, die nur Carbonat und Cyanamid oder nur Carbonat und Oxyd enthalten, konnten nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Wie man bei Betrachtung von Figur 13 und 14 sieht, liegt die optimale Reaktionstemperatur bei dem Wert, bei welchem die

Kurve des Calciumcarbonat-Gehaltes praktisch den Nullpunkt erreicht. Anzustreben ist ein möglichst steiler Anstieg der Azotierungskurve (Cyanamidgehalt) unter gleichzeitig flachem Verlauf der Kurve des Calciumoxyd-Gehaltes. Es ist unwahrscheinlich, daß diese letztere bei Verwendung irgend eines Calciumcarbonates ganz verschwindet (mit der Abszisse zusammenfällt), bzw. erst oberhalb der Temperatur auftritt, die für die Bildung von Calciumcyanamid das Optimum darstellt. Alle Reaktionsprodukte werden also immer mit mehr oder weniger Calciumoxyd verunreinigt sein. Die Herstellung von 100 % reinem Calciumcyanamid scheint auf diese Weise nicht durchführbar zu sein, da immer ein — wenn auch kleiner — Teil des Calciumcarbonates in Calciumoxyd übergehen wird.

Wird der Partialdruck des Kohlendioxyds durch dessen Zuzusammensetzung zum Azotierungsgas Ammoniak erhöht, so kann eventuell die Dissoziation des Carbonates vermindert und die Ausbeute an Calciumcyanamid verbessert werden. Es wird die Aufgabe weiterer Versuche sein, den Einfluß von Beimischung von Kohlendioxyd abzuklären.

Durch Arbeiten mit feinkristallinem, kleinste Korngrößen aufweisendem Calciumcarbonat lassen sich tieferliegende optimale Reaktionstemperaturen erzielen, die eine kleine Ammoniakzerersetzung zur Folge haben. Sehr hohe Stickstoffgehalte werden aber dadurch nicht erreicht, da mit der Vergrößerung der Oberfläche auch die Dissoziation erleichtert wird.

Sowohl der freie Zutritt des Ammoniaks als auch die schnelle Wegführung des durch die Umsetzung gebildeten Wassers, das sonst zersetzend auf schon gebildetes Cyanamid einwirkt, dürfen nicht behindert werden. Durch diese Zersetzung von Calciumcyanamid entsteht wohl nur Calciumcarbonat, das aber bei erneuter Azotierung wiederum unter Bildung von etwas Calciumoxyd nicht zu 100 % ins Cyanamid übergeführt werden kann. Mit der Förderung des Gasaustausches ist nachteiligerweise auch eine Erniedrigung des Partialdruckes von Kohlendioxyd verbunden, welche die Dissoziation des Calciumcarbonates begünstigt.

Der große Vorteil der durch Zersetzung anderer Calciumverbindungen hergestellten Carbonate liegt in deren großen Oberflächenentwicklung («Porosität»). Dadurch werden auch im Kristallinnern Ammoniakzutritt und Wasserdampfwegführung erleichtert, ohne daß eine Auflockerung des Kristalls durch zu starke Dissoziation nötig wird.

Calciumcarbaminat nimmt eine Sonderstellung ein, da durch die über Cyanat gehende Nebenreaktion ebenfalls Cyanamid gebildet wird. Sehr hohe Stickstoffgehalte im Reaktionsprodukt werden am ehesten bei Verwendung von Calciumcarbaminat als Ausgangsstoff erreichbar sein.

Wie die folgende Aufstellung (Tabelle 20) zeigt, bestehen zwischen den Azotierungsprodukten der verschiedenen Calciumcarbonate keine prinzipiellen, sondern nur graduelle Unterschiede. Es läßt sich eine ganze Reihe von Reaktionsprodukten aufstellen, in denen der Stickstoffgehalt von einem zum andern in kleinen Stufen von 21 auf 33 Prozent ansteigt.

Tabelle 20

Vergleich der Azotierung verschiedener Calciumcarbonate

Ausgangsprodukt	Reaktions- temperatur ° C	Stickstoffgehalt im Reaktionsprodukt %
Calciumcarbonat III	610	21,0
Aragonit	610	22,4
Calcit	610	22,8
aus Carbid Schlamm	615	24,2
Calciumcarbonat IIa	605	26,2
Calciumcarbonat IIb	610	27,7
Calciumcarbaminat	595	28,0
Calciumoxalat	605	28,8
Calciumtartrat	600	30,1
Calciumoxalat	600	31,3
Calciumcarbaminat	595	31,5
Calciumcarbaminat	595	32,9

Alle Versuche wurden bei einer sechsständigen Reaktionszeit in einem Ammoniakstrom von 0,5—0,55 Mol/Stunde durchgeführt.

Die obigen Beispiele wurden fast alle den in dieser Arbeit angeführten Tabellen entnommen. Bei den mehr als einmal vorkommenden Calciumcarbaminat und Calciumoxalat handelt es sich um verschiedene Ansätze des Ausgangsproduktes, die sich auch bei der Azotierung nicht gleich verhalten haben.

IX. Azotierung von Calciumcarbonat im Ammoniak-Kohlenmonoxyd-Strom

Reines Calciumcarbonat (CaCO_3 Ia) wurde in dem Quarzrohrföfen II (s. S. 53) im Ammoniak-Kohlenmonoxyd-Strom azotiert. Die Herstellung des Kohlenmonoxydes erfolgte nach der Vorschrift von *Gilliland* und *Blanchard*⁸⁵ aus Ameisensäure und Schwefelsäure. Die in Tabelle 21 aufgeführten Versuche wurden in einem Gasstrom von 50 ccm/Minute (Mischungsverhältnis 1:1) durchgeführt.

Tabelle 21

Azotierung von Calciumcarbonat im Ammoniak-Kohlenmonoxyd-Strom

Reaktions- temperatur ° C	Reaktions- zeit Stunden	Rückstand %	Stickstoff %	Calcium- cyanamid %
600	3	99,7	0,25	1
700	7	93,6	5,6	16
750	8	80,6	29,8	85
800	3	70,0	16,4	47
800	6	78,7	31,6	90
800	7	79,4	33,1	95*
800	9	74,0	26,7	76
850	6	62,6	7,1	20

* Dieser Versuch wurde mit einem kleinen Ammoniaküberschuß ausgeführt.

Eine stärkere Variierung des Ammoniak-Kohlenmonoxyd-Verhältnisses nach der einen oder nach der andern Seite hatte eine Abnahme des Stickstoffgehaltes zur Folge.

Die optimale Versuchstemperatur wurde in guter Übereinstimmung mit Literaturangaben⁵⁰ im Gebiete von 750—800° gefunden. Mit dem hohen Gehalt an Calciumcyanamid im Reaktionsprodukt wurde bestätigt, daß diese Reaktion sehr gute Ausbeuten ergibt. Interessanterweise liegen die mit diesem Verfahren (Am-

⁸⁵ *Gilliland* und *Blanchard*, *Inorg. Synth.* 2, 81, New York 1946.

moniak und Kohlenmonoxyd als Azotierungsgas) erzielten Stickstoffausbeuten bei 600—700° bedeutend unterhalb denjenigen, die bei Verwendung von reinem Ammoniak als Azotierungsgas (s. S. 62) erreicht werden konnten. Es wurde bei beiden Versuchsreihen das gleiche Calciumcarbonat verwendet.

C. Zusammenfassung

Die Herstellung von Calciumcarbaminat wurde eingehend untersucht. Wie aus den Analysenresultaten berechnet werden konnte, ist eine vollständige Substitution des im Calciumcarbaminat-Kristall eingelagerten Wassers durch Ammoniak und damit die Herstellung der Verbindung Calciumcarbaminat . 1 Ammoniak möglich.

Die thermische Zersetzung von Calciumcarbaminat verläuft nach dem von *Franck* aufgestellten Reaktionsschema unter hauptsächlichlicher Bildung von Calciumcarbonat neben wenig Calciumcyanamid.

Die thermische Zersetzung von Calciumcarbaminat im Ammoniakstrom, d. h. die Azotierung seiner Zerfallsprodukte mit Ammoniak, ergab bei einer Reaktionstemperatur von 600° C ein hochprozentiges (80—95 %) Calciumcyanamid.

Calciumoxalat und Calciumtartrat zersetzen sich beim Erhitzen in Calciumcarbonat. Dieses Carbonat konnte bei der gleichen Reaktionstemperatur durch Ammoniak ebenfalls mit guter Ausbeute (80—90 %) in Calciumcyanamid übergeführt werden.

Durch Ausfällen hergestellte Calciumcarbonate ergaben bei der Azotierung mit Ammoniak Reaktionsprodukte mit einem Gehalt von 60—80 % Calciumcyanamid. Bei diesen Versuchen gelang es, das zuerst erhaltene Optimum der Reaktionstemperatur, das mit 650° schon wesentlich unterhalb den Angaben der Literatur (700—800°) lag, noch weiter auf 575° zu senken. Durch diese Herabsetzung der Reaktionstemperatur wurde eine sehr starke Verminderung der thermischen Zersetzung des als Azotierungsgas verwendeten Ammoniaks ermöglicht.

Die Zusammensetzung der bei der Azotierung von Calciumcarbonat mittels Ammoniak entstehenden Produkte läßt sich berechnen. Die Resultate gestatten den Nachweis eines engen Zusammenhanges zwischen der Dissoziation des Calciumcarbonates in Calciumoxyd und Kohlendioxyd und dessen unter Bildung von Calciumcyanamid verlaufenden Azotierung.

Lebenslauf

Ich wurde am 9. März 1923 in Meilen am Zürichsee geboren. Hier besuchte ich die Primarschule und anschließend in Zürich die Realabteilung des Kantonalen Gymnasiums.

Im Sommer 1942 bestand ich die Maturitätsprüfung und trat im folgenden Herbst in die Abteilung für Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule ein. Nach durch Militärdienst verursachten Unterbrüchen erwarb ich im Herbst 1947 das Diplom als Ingenieur-Chemiker.

Im November des gleichen Jahres begann ich am Technisch-Chemischen Laboratorium die vorliegende Promotionsarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Guyer, bei dem ich während vier Semestern auch das Amt eines Vorlesungsassistenten versah.

Zürich, im Oktober 1950.

F. Schnorf