

CHEMISCHE TECHNOLOGIE
IN EINZELDARSTELLUNGEN
HERAUSGEBERER: PROF. DR. FERDINAND FISCHER
SPEZIELLE CHEMISCHE TECHNOLOGIE

Die Industrie der Ammoniak-
und Cyanverbindungen
von
F. Muhlert

CHEMISCHE TECHNOLOGIE

IN EINZELDARSTELLUNGEN

HERAUSGEBER: PROF. DR. FERD. FISCHER, GÖTTINGEN-HOMBURG

SPEZIELLE CHEMISCHE TECHNOLOGIE

**DIE INDUSTRIE
DER
AMMONIAK- UND CYAN-
VERBINDUNGEN**

VON

DR. F. MUHLERT

MIT 54 FIGUREN IM TEXT



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH
1915

ISBN 978-3-662-24088-5 ISBN 978-3-662-26200-9 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-26200-9

Copyright 1915 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg
Ursprünglich erschienen bei Otto Spamer, Leipzig 1915.
Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1915



Vorwort.

Die chemische Industrie steht augenblicklich mit ihrer Entwicklung im Zeichen des Stickstoffes.

Ein lang erstrebtes Ziel, die Umwandlung des Stickstoffes, welcher uns in dem Luftmeer überall umgibt, in Verbindungen von technischem Wert, ist auf verschiedenen Wegen erreicht. Ob sie alle gangbar bleiben, die einen weiter ausgebaut, andere vielleicht wieder verlassen oder noch neue aufgefunden werden, muß die Zukunft lehren. Aber ein gewisser Abschluß ist gewonnen, der so störrige Stickstoff ist von den Chemikern besiegt und in den Dienst des täglichen Lebens gezwungen, recht viel später ja allerdings als sein Gesellschafter, der Sauerstoff durch Prometheus, dem es schlecht bekam, weil er seiner Zeit vorauseilte.

Es wird sich nun in nächster Zeit hauptsächlich um die „friedliche Durchdringung“ des eroberten Gebietes handeln, aber auch die alten Stickstoffindustrien, soweit sie lebensfähig sind, werden an dem Aufschwunge teilnehmen.

Wie man dem nun erreichten Ziele Schritt für Schritt näher gekommen ist, worin die Schwierigkeiten der Aufschließung dieses für die ganze Kultur so hervorragend wichtigen Gebietes lagen, zeigt am besten die Geschichte der Industrie des Ammoniaks und der Cyanverbindungen. Die Entwicklung der Industrie des Luftsalpeters war eine mehr plötzliche, der Chemiker hat weniger dabei getan als der Physiker, eine befruchtende Wechselwirkung mit den übrigen Stickstoffindustrien hat kaum stattgefunden.

Gegenstand dieses Buches ist eine kurze zusammenfassende Darstellung der beiden Industrien der Ammoniak- und Cyanverbindungen. Dasselbe sucht einen Überblick über den heutigen Stand der Technik und einen kurzen Rückblick auf die Entwicklung, welche dahin geführt hat, zu geben. Zum Verständnis der technischen Prozesse ist eine kurze Darstellung der Eigenschaften und Zusammensetzung von Ammoniak- und Cyanverbindungen vorausgeschickt, sowie einige Angaben über die technische Gewinnung von Stickstoff und Wasserstoff.

Besonderen Wert habe ich gelegt auf Beibringung statistischen Materials wenigstens in solchem Umfange, daß sich ein Bild von der geschichtlichen Entwicklung und dem geographischen Vorkommen der beiden Industrien daraus ergibt. Es zeigt sich bei der Industrie des Ammoniaks in eklatanter Weise, wie einmal durch das Bedürfnis eine Industrie ins Leben

gerufen wird, aber andererseits auch durch die Produktion das Bedürfnis geweckt und gesteigert wird, ein Vorgang, der sich in der chemischen Industrie öfters nachweisen läßt.

Um ein möglichst getreues Bild von dem heutigen Stande der Technik zu geben, habe ich, soweit mir eigene Erfahrung nicht zu Gebote stand, Mitteilungen aus der Praxis zu erlangen gesucht und solche auch in dankenswerter Weise von vielen Seiten erhalten. Es wäre zu wünschen, daß diese Quelle in der Literatur noch reichlicher flösse; einer starken und gesunden Industrie wird es wenig schaden, wenn ihre Verfahren in großen Zügen bekannt werden, und jeder wird dabei wieder vom anderen lernen und Nutzen ziehen. Den Firmen und Forschern, welche mich durch solche Mitteilungen sowie durch Überlassen von Zeichnungen und Tabellen unterstützt haben, möchte ich auch hier noch einmal meinen Dank sagen, insbesondere der Deutschen Kontinental-Gasgesellschaft, der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt, Herrn Karl Burkheiser, Dr. Otto & Comp., Heinr. Koppers, Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktien-Gesellschaft, Dr. A. Feldmann, Direktion der Gaswerke Hamburg, Carl Franke, Bremen, Julius Pintsch, Deutsche Ammoniak-Verkaufs-Vereinigung Bochum, Bradbury & Hirsch, Liverpool u. a. m.

Göttingen, im Januar 1915.

Der Verfasser.

Inhalt.

	Seite
Einleitung	1
Eigenschaften und Konstitution	4
Stickstoff	4
Ammoniak	6
Ammoniaksalze	7
Nitride	14
Cyanverbindungen	20
Einfache Cyanide	28
Ferrocyanide	36
Cyansäure, Cyanate und Cyanamid	38
Rhodanverbindungen	42
Technische Gewinnung von Stickstoff	46
Technische Darstellung von Wasserstoff	50
Erzeugung von Ammoniak	55
1. durch Zersetzung komplizierter Verbindungen	56
Aus tierischen und pflanzlichen Abfällen	56
Aus fossilen Brennstoffen	60
aus Steinkohlen bei der Entgasung in Gasanstalten und Kokereien	61
bei dem Betrieb von Generatoren	89
in Hochöfen	99
aus bituminösem Schiefer	100
2. durch Umsetzung einfacher Stickstoffverbindungen	102
aus Stickstoffsauerstoffverbindungen	102
aus Cyanverbindungen	103
aus Nitriden	109
3. aus Stickstoff und Wasserstoff	119
Raffination des Ammoniaks und der Ammoniaksalze	131
Salmiakgeist und flüssiges Ammoniak	131
Ammonsulfat	133
Chlorammonium-Salmiak	139
Ammoniumcarbonat	142
Ammoniumnitrat	144
Gewinnung der Cyanverbindungen	149
1. durch Abbau zusammengesetzter organischer Körper	150
Schmelzen stickstoffhaltiger Abfälle mit Pottasche und Kohle	150
Entgasung stickstoff- und kohlenstoffhaltiger Substanzen	152
Entgasung von Steinkohlen	153
Aus Schlempe	162
2. Umsetzung einfacher Stickstoffverbindungen	167
Aus Ammoniak	167
Einwirkung von Ammoniak und anderen flüchtigen Stickstoffverbindungen auf Kohle und Kohlenstoffverbindungen; Bildung von Blausäure	168

	Seite
Einwirkung von Ammoniak auf Gemische von Alkalien oder Erdalkalien mit Kohle	171
Cyannatrium aus Ammoniak, Kohle und Natrium	177
Aus Ammoniak und Schwefelkohlenstoff mit intermediärer Bildung von Sulfocyaniden	182
3. Synthese von Cyanverbindungen vermittelt atmosphärischen Stickstoffs .	189
Blausäure aus Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen	190
Cyanide aus Stickstoff, Kohle oder Kohlenstoffverbindungen und Metall- oxyden	195
Der Kalkstickstoff.	204
Die Verarbeitung und Raffination der Cyanverbindungen	213
1. Ferrocyanverbindungen	213
Das gelbe Blutlaugensalz	213
Das rote Blutlaugensalz	218
2. Cyankalium und Cyannatrium	223
Die Überführung von Blutlaugensalz in Cyankalium oder Cyannatrium.	227
Cyanide aus Metallcyanamiden	232
3. Rhodankalium und andere Rhodansalze	234
Die Analyse	235
Analyse der Ammoniakverbindungen	235
Analyse der Cyanverbindungen.	237
Analyse der Ferrocyaniden	241
Analyse der Rhodansalze	242
Die Stickstoffbestimmung	244
Analyse von Cyanamid	245
Verwendung und Verbrauch	248
1. Ammoniakverbindungen und Kalkstickstoff	248
2. Cyankalium und Cyannatrium	265
3. Ferrocyanide	268

Einleitung.

Ammoniak- und Cyanverbindungen stehen in einem so nahen Verwandtschaftsverhältnisse zueinander, und da sie sich sehr leicht und auf mannigfache Weise ineinander überführen lassen, berühren sich die Industrien dieser Verbindungen in so vielen Punkten, daß ein Verständnis der einen ohne Kenntnis der anderen nicht möglich ist und eine gemeinsame Betrachtung derselben geboten scheint.

Es sind Industrien, denen der Stickstoff sein Gepräge aufdrückt, und zwar der Stickstoff als Wasserstoffverbindung — als Ammoniak — NH_3 , Salzen desselben und anderen Verbindungen vom Typus des Ammoniaks. Es gehören dahin die organischen Abkömmlinge des Ammoniaks, die aliphatischen Amine, die zwar als solche nicht Gegenstand einer Industrie bilden, aber als Ausgangsprodukte für Cyanverbindungen eine nicht unbedeutende Rolle in der Industrie spielen, ferner die Nitride, die Metall- oder Metalloidverbindungen des Stickstoffs von der Formel Me_3N und endlich die Cyanverbindungen, welche das Radikal (CN) enthalten.

Ob man die Cyanverbindungen als eigentliche Derivate des Ammoniaks betrachten darf, ist ja allerdings noch zweifelhaft, erscheint aber, wie wir weiter sehen werden, nach den neueren Untersuchungen wahrscheinlich. Jedenfalls sind beide im technischen Sinne zusammengehörig.

Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, welche auch Gegenstand einer bedeutenden und hochinteressanten Industrie bilden, haben ja auch verschiedene Berührungspunkte mit dem Ammoniak, aber ihrem ganzen Charakter nach bilden sie eine abseits stehende Gruppe in dem Reiche der Stickstoffverbindungen und verlangen eine gesonderte Behandlung.

Die nahe Verwandtschaft von Ammoniak- und Cyanverbindungen dokumentiert sich auch darin, daß sie sich bei verschiedenen technischen Prozessen — ich erinnere nur an die Vergasung der Steinkohlen — gleichzeitig und nebeneinander bilden.

Cyan- und Ammoniakverbindungen wurden früher ausschließlich aus stickstoffhaltigen Abfallprodukten tierischer oder pflanzlicher Natur oder als Nebenprodukte bei der Erhitzung fossiler Überreste der Pflanzen- und Tierwelt gewonnen. Mit der Entwicklung der Chemie erwachte das Bestreben, den Stickstoff der Luft für ihre Gewinnung nutzbar zu machen. In vollem Maße ist dies bis jetzt eigentlich nur für das Ammoniak gelungen. Einmal durch die *Serppeksche* Gewinnung von Aluminiumnitrid aus Tonerde, Stickstoff und Kohle und Überführung desselben in Ammoniak und Tonerde

durch Einwirkung von Wasser, sodann durch die *Habersche* Hochdruck-synthese des Ammoniaks aus seinen Elementen. Das Calciumcyanamid, welches nach dem *Frank-Caroschen* Verfahren aus Calciumcarbid und Stickstoff gewonnen wird, ist zwar gewissermaßen zur Hälfte eine Cyanverbindung, aber zur Erzeugung eigentlicher Cyanverbindungen, wie Cyankalium oder Ferrocyankalium, hat es bisher eine praktische Bedeutung nicht gewonnen. Seine Bedeutung liegt in seiner Anwendung als Stickstoffdünger, bedingt durch seine Fähigkeit, im Boden leicht in Ammoniak überzugehen. Praktisch kommt es also auch als Ammoniak lieferndes Material in Betracht.

Es hat lange gedauert, bis es gelang, den atmosphärischen Stickstoff der chemischen Industrie dienstbar zu machen. Seine Trägheit, mit anderen Elementen in Verbindung einzugehen, hat seiner Heranziehung zu chemischen Prozessen im Wege gestanden. Und obwohl man die wichtige Rolle, welche der Stickstoff im Haushalte der Natur spielt, schon kannte und eine großzügige Gewinnung von Ammoniak ein Bedürfnis wurde, stand man den ungeheuren Stickstoffvorräten der Atmosphäre ratlos gegenüber.

Auch die Pflanze, welche den zu ihrem Aufbau nötigen Kohlenstoff in der Atmosphäre in einer Form vorfindet, in welcher sie ihn zu assimilieren vermag, nämlich als Kohlensäure, weiß im allgemeinen mit dem Stickstoff der Luft nichts anzufangen. Man fand ja in neuerer Zeit, daß die Wurzelknöllchen gewisser Leguminosen in Symbiose mit Bakterien molekularen Stickstoff zu assimilieren vermögen, daß überhaupt eine ganze Reihe sog. Bodenbakterien Stickstoff umsetzen können, aber was bedeutet das einerseits gegenüber den ungeheuren Stickstoffmengen, von denen alles organische Leben umgeben ist und andererseits gegenüber dem gewaltigen Stickstoffbedarf der Pflanzenwelt.

Welche Rolle spielt demgegenüber der Begleiter des Stickstoffs in der uns umgebenden Luft, der Sauerstoff, sowohl im Leben aller organischen Wesen als im menschlichen Haushalt, Gewerbe und Industrie? Er unterhält den Prozeß alles Lebens in der Atmung der Tiere und Pflanzen, er unterhält das Feuer des Herdes, seine Fähigkeit, sich mit Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltenden Körpern bei höherer Temperatur zu verbinden und dabei Wärme zu erzeugen, ist seit unvordenklichen, mythischen Zeiten die Basis aller industriellen Tätigkeit.

Man kann die Anwendung der Verbrennung als den ersten, vom Menschen durchgeführten chemisch-technischen Prozeß bezeichnen. Welche Spanne Zeit trennt ihn von den Prozessen, welche in neuester Zeit den Gesellshafter des Sauerstoffs, den Stickstoff, zu industrieller Arbeit herangezogen haben!

Es war dies nicht eher möglich, als durch die Entwicklung der chemischen Wissenschaft allmählich Tatsachen und Methoden bekannt wurden, welche dem Chemiker gestatten, dem Stickstoff, wenn man so sagen darf, seine schwachen Seiten abzugewinnen. Jetzt ist eine Fülle von Reaktionen bekannt, welche zu einer Bindung elementaren Stickstoffs führen, und die Zahl derselben mehrt sich alle Tage. Es ist deswegen die Industrie der mit Hilfe des atmosphärischen Stickstoffs hergestellten chemischen Verbindungen der

jüngste Zweig der chemischen Industrie, jünger als die viel kompliziertere Industrie der künstlichen organischen Farbstoffe. Während die übrigen chemischen Gewerbe und Industrien auf teilweise ungeheuer alter Erfahrung beruhen, wie die Metallurgie, die Gärungsindustrie, die keramischen Gewerbe, auch die sog. chemische Großindustrie der Säuren und Alkalien, auf Erfahrung beruhen in dem Sinne, daß man chemische Prozesse zur Erzeugung dem Menschen nützlicher oder erfreulicher Gegenstände anzuwenden verstand, ehe man wußte, was eigentlich im chemischen Sinne dabei vorging, ist die Industrie des atmosphärischen Stickstoffs ein Ergebnis der wissenschaftlichen, physikalischen und chemischen Forschung.

Befördert wurde die Entwicklung der Industrie des Stickstoffs durch die Fortschritte der elektrochemischen Industrie und die Kenntnis katalytischer Vorgänge, wie sie zuerst besonders in der Schwefelsäureindustrie gewonnen waren. Auch der Entwicklung der Kälteindustrie haben die Luftstickstoffindustrien viel zu danken, weil die moderne Technik der Verflüssigung der Gase es ermöglichte, den Stickstoff der Luft ohne kostspielige chemische Prozesse zu gewinnen, nämlich durch Zerlegung der vorher verflüssigten Luft durch fraktionierte Destillation.

So mußte eins dem anderen helfen, bis die langersehnte Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs zur Wirklichkeit wurde.

Die Betrachtung der Entwicklung der beiden Schwesterindustrien des Ammoniaks und des Cyans wird uns zeigen, wie lang und dornenvoll der Weg war. Diese Betrachtung dürfte deswegen nicht ohne Interesse sein.

Was du ererbt von deinen Vätern hast,
Erwirb es, um es zu besitzen!

Eigenschaften und Konstitution.

Der Stickstoff.

Der Stickstoff findet sich im freien Zustande, aber gemischt mit Sauerstoff, in der uns umgebenden Luft, welche aus etwa 78 Raumteilen Stickstoff und 20 Raumteilen Sauerstoff besteht und daneben noch Argon (ca 1 Proz.) und in geringen Mengen Helium und andere Edelgase, Kohlensäure, Ammoniak sowie wechselnde Mengen Wasserdampf enthält. Er wurde zuerst 1772 von *Rutherford* als eigentümliche Gasart erkannt, welche aus der Luft, in der Tiere geatmet haben, zurückbleibt. *Scheele* und *Lavoisier* isolierten ihn aus der Luft, indem sie derselben auf chemischem Wege den Sauerstoff entzogen. Er steht der Industrie in unbegrenzten Mengen zur Verfügung, ebenso wie der ihn begleitende Sauerstoff.

In gebundenem Zustande ist der Stickstoff ebenfalls sehr verbreitet. Sein Vorkommen in dieser Form scheint an dasjenige der organisierten Wesen geknüpft zu sein, abgesehen von vereinzelt Gaseinschlüssen in den ältesten Gesteinen, wo diese Verknüpfung fehlt, da dieselben sonst keine Reste organisierter Substanz aufzuweisen haben. Wo er sonst in den oberen Erdschichten sich findet, kann man seine Entstehung auf das Verwesen von pflanzlichen oder tierischen Massen zurückführen, wie z. B. das bekannte Vorkommen des Natronsalpeters. Besonders reichlich findet er sich in fossilen Überresten älterer geologischer Perioden, in fossilen Knochen, in der Steinkohle, Braunkohle, dem Torf und er gelangte auf diesem Wege auch in die Quellen.

Er bildet einen integrierenden Bestandteil des Protoplasmas und damit sämtlicher Lebewesen, der Pflanzen- sowohl als der Tierwelt. Er ist deswegen zum Leben aller Organismen unentbehrlich. Aber die wenigsten Lebewesen, und scheinbar nur die niedrigst organisierten, sind befähigt, ihn direkt der Atmosphäre zu entnehmen, sondern bedürfen seiner in Form von einfacheren oder komplizierteren Verbindungen. Eine besonders wichtige Rolle im Haushalte der Natur scheinen die Amidosäuren zu spielen, die sowohl Zersetzungsprodukte wie Bausteine der Eiweißkörper sind. Nach den Untersuchungen von *Grafe*, *Abderhalden* und anderen Forschern verwenden auch die höchst organisierten Tiere die aufgenommenen komplizierten Stickstoffverbindungen nicht als solche zur Synthese von ihren eigenen organisierten Verbindungen, sondern erst nach dem Abbau zu relativ einfach zusammengesetzten Verbindungen wie Amidosäuren und sogar Ammoniak-

salzen. Man kann ihnen den zum Leben nötigen Stickstoff scheinbar in dieser Form zuführen.

Die Pflanze begnügt sich stets mit einfacher Stickstoffnahrung wie Ammoniaksalzen, Salpeter, Harnstoff usw.

Durch Zersetzung organischer Substanz bei Erhitzen auf höhere Temperaturen, bei der Verbrennung oder bei der Fäulnis entsteht wieder elementarer Stickstoff, dessen Vorkommen in der Atmosphäre zum Teil also auch auf Äußerungen organischen Lebens zurückzuführen ist.

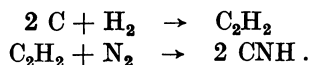
Der Stickstoff läßt sich bei hohem Druck und niedriger Temperatur bekanntlich verflüssigen, bei 1 Atm. siedet er bei -194° , im Vakuum bei -213° , bei -214° erstarrt er, seine kritische Temperatur liegt bei -146° . In Wasser ist er weniger löslich als Sauerstoff, bei 4° lösen sich 0,01843 Vol., bei $17,7^{\circ}$ 0,01436 Vol., von Sauerstoff dagegen etwa 0,048 Vol. in 1 Vol. Wasser¹.

Bei gewöhnlicher Temperatur verbindet sich der Stickstoff mit keinem chemischen Element. Bei hoher Temperatur verbindet er sich mit Bor, Silicium, Titan, Lithium, Barium, Strontium, Magnesium, Chrom und einigen selteneren Metallen zu Nitriden.

Mit Sauerstoff läßt er sich durch den elektrischen Lichtbogen zu Stickoxyd vereinigen. Auf dieser Reaktion beruht die Darstellung von Salpetersäure und Nitraten nach *Birkeland* und *Eyde* und nach *Schönherr*, welche ja seit Anfang dieses Jahrhunderts besonders in Norwegen in großartigem Maßstabe ausgeführt wird.

Mit Wasserstoff läßt er sich ebenfalls, doch nur unter hohem Druck und bei hoher Temperatur unter Mitwirkung von Katalysatoren vereinigen. Es ist dies die *Habersche* Synthese des Ammoniaks, welche seit kurzem bei der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* zur praktischen Ausführung gekommen ist.

Mit Kohlenstoff und Wasserstoff vereinigt sich Stickstoff nach *Berthelot* zu Cyanwasserstoffsäure, es entsteht dabei zuerst Acetylen,



Die Vereinigung wird durch den elektrischen Funken, bzw. den elektrischen Lichtbogen bewirkt.

Nach *Strutt*² wird reiner Stickstoff durch Funkenentladung aktiviert. Über Phosphor geleitet, bringt er dann diesen zum Leuchten. Der aktive Zustand wird durch Kühlen verstärkt, durch Erhitzen geschwächt. Gegenwart von Sauerstoff wirkt schädlich. Der aktivierte Stickstoff ist sehr reaktionsfähig. Cadmium, Zink, Arsen, Natrium, Schwefel geben Nitride, organische Verbindungen, wie Acetylen und Pentan gibt Blausäure, chlorierte Kohlenwasserstoffe geben Chlorcyan, Benzol gibt Benzonitril und Phenylcarbylamin.

¹ Man hat auf diese Löslichkeitsdifferenz früher ein Verfahren zur Darstellung oder wenigstens Anreicherung von Sauerstoff aus der Luft gründen wollen.

² Proc. Roy. Soc. London, Serie A. 85, 219.

Die Resultate *Strutts* sind in neuester Zeit angezweifelt. *Tiede* und *Demke*¹ behaupten, daß die von *Strutt* beobachteten Erscheinungen auf Gegenwart minimaler Mengen Sauerstoff zurückzuführen sind. Bei völliger, allerdings sehr schwer zu erreichender Abwesenheit von Sauerstoff treten sie nicht ein.

Reinen Stickstoff kann man aus der Luft durch Trennung von dem Sauerstoff gewinnen, entweder durch chemische Mittel oder auf physikalischem Wege, durch fraktionierte Destillation verflüssigter Luft. Der Sauerstoff siedet nämlich bei -183° , der Stickstoff schon bei -194° , so daß eine Fraktionierung sehr wohl möglich ist.

Als chemische Absorptionsmittel für Sauerstoff können dienen Phosphor, Kupfer, Eisen, Quecksilber oder auch Kohle, frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat, Manganoxydulhydrat, ammoniakalische Kupferchorü-Lösung, alkalische Pyrogallol-Lösung u. a. m.

Von den Verbindungen des Stickstoffs eignet sich besonders das Ammoniak zu seiner Reindarstellung. Dieselbe kann erfolgen durch Oxydation mit Chlor, Chromsäure, Hypochloriten oder Hypobromiten usw. Am leichtesten gewinnt man reinen Stickstoff aus salpetrigsaurem Ammonium, welches beim Erhitzen für sich oder in wässriger Lösung in Stickstoff und Wasser zerfällt,



Da das salpetrigsaure Ammonium leicht rein darzustellen ist, gibt diese Reaktion ein sehr bequemes Mittel, um reinen, besonders argonfreien Stickstoff zu gewinnen.

Der Stickstoff ist ein elektronegatives Element. Deshalb vereinigt er sich leichter mit Metallen und Wasserstoff, als mit Halogenen.

Die Verwandtschaft zum Wasserstoff ist aber geringer als bei den ihm im periodischen System benachbarten Elementen Phosphor, Sauerstoff und Schwefel, welche deshalb seine Wasserstoffverbindung, das Ammoniak, zu zersetzen vermögen,



Die Wasserstoffverbindung des Stickstoffs,

das Ammoniak, NH_3

kommt in der Luft und im Regenwasser als Nitrit, Nitrat und Carbonat vor, aber nur in sehr geringen Mengen. In der Nähe größerer Städte oder von sich zersetzenden organischen Stoffen ist es in etwas größerer Menge vorhanden.

Über die Bildung von Ammoniak aus den Elementen sprachén wir schon (S. 5).

Bildet sich außerdem durch Fäulnis oder Verwesung oder durch Erhitzen organischer, stickstoffhaltiger Stoffe für sich oder mit anorganischen basischen Substanzen und durch Zersetzen von Cyaniden oder Nitriden mit Wasser oder Alkalien. Schwefelsäure zersetzt die meisten stickstoffhaltigen Substanzen unter Bildung von schwefelsaurem Ammoniak. Man macht von dieser

¹ Berl. Ber. 1913, 340.

Reaktion bei der Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen Gebrauch (*Kjeldahlsche* Stickstoffbestimmung).

Man erhält Ammoniak auch aus Nitriten oder Nitraten oder anderen Stickoxyden durch Reduktion.

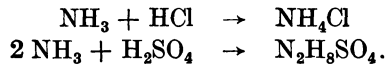
Mit der technischen Darstellung von Ammoniak beschäftigen wir uns im speziellen Teil dieses Buches.

Das wasserfreie Ammoniak ist ein Gas, das sich bei $-33,7^\circ$ zu einer Flüssigkeit verdichtet und bei -75° fest wird.

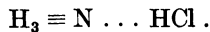
Ammoniak ist eine stark basische Substanz und liefert mit Säuren salzartige Verbindungen.

Ammoniaksalze.

Dieselben entstehen durch Zusammentritt von Säuren und Ammoniak,

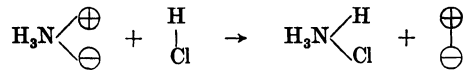


Man faßt dieselben entweder als komplexe Molekularverbindungen auf, indem man mit *Werner* die Annahme macht, daß der Stickstoff außer den drei Hauptvalenzen eine Nebervalenz besitzt, die nach Sättigung der Hauptvalenzen imstande ist, gesättigte Verbindungen anzulagern



Oder man faßt die Salze als Abkömmlinge des hypothetischen Radikals Ammonium NH_4 auf. Salmiak wird dann $\text{NH}_4 \cdot \text{Cl}$. Für diese Anschauung spricht die Ähnlichkeit des Verhaltens der Ammoniaksalze mit anderen Salzen, ihr Isomorphismus mit Kalisalzen usw.

Nach der Elektronentheorie wird die Bildung des Salmiaks durch die Gleichung:



ausgedrückt, d. h. man nimmt an, daß im Ammoniak außer den drei Hauptvalenzen zwei weitere Valenzen durch ein positives und ein negatives Elektron abgesättigt sind, deren Ersatz durch elektrochemisch entgegengesetzte Elemente wie Wasserstoff und Chlor die Salzbildung bedingt. Es können deswegen diese zwei letzten Valenzen nie durch elektrochemisch gleichartige Elemente abgesättigt werden.

Bei der Elektrolyse wässriger Lösungen von Ammoniumsalzen treten am positiven Pol Ammoniak und Wasserstoff als Zersetzungsprodukte des Ammoniums auf, bei Gegenwart von Quecksilber bildet sich Ammoniumamalgam, welches jedoch nach Aufhören der elektrischen Wirkung rasch in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff zerfällt.

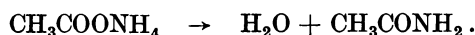
Beim Erhitzen zeigen die Ammoniaksalze ein verschiedenes Verhalten, je nachdem die mit Ammoniak verbundene Säure flüchtig ist oder nicht.

Im ersteren Falle sublimieren die betreffenden Ammoniaksalze meist unzersetzt, wie das Carbonat, Chlorid, Sulfit usw. Eine Komplikation

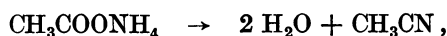
tritt ein, wenn die flüchtige Säure dabei zersetzend auf das Ammoniakgas einwirken kann, wie die Salpetersäure. Das Sublimieren erfolgt unter Dissoziation, beim Erkalten vereinigen sich Ammoniak und Säure wieder, so daß es den Anschein hat, als ob das Ammoniaksalz als solches sublimiert.

Die Ammoniaksalze nichtflüchtiger Säuren geben beim Erhitzen ihr Ammoniak ab, und die entsprechende Säure bleibt zurück, z. B. Phosphorsäure aus phosphorsaurem Ammoniak. Oder es treten dabei gleichzeitig Zersetzungen ein wie beim schwefelsauren Ammoniak.

Bei organischen Ammoniaksalzen tritt häufig beim Erhitzen Wasserabspaltung ein und Bildung von Amiden, z. B. beim essigsäuren Ammonium,



Bei weitergehender Wasserentziehung entstehen Nitrile,



worauf wir später bei den Cyaniden eingehend zu sprechen kommen werden.

Bei vermindertem Druck verflüchtigen sich nach *Escales* und *Koepke*¹ viele Ammoniaksalze unzersetzt, die sonst entweder völlig verfallen oder Amide geben. Unzersetzt sublimieren dann Formiat, Acetat, Rhodanat, Cyanat, Nitrit und Sulfit. Unter Bildung saurer Salze sublimieren eine Reihe organischer Salze. Ammonsulfat geht in saures Salt über, ohne zu sublimieren.

Nachstehend geben wir die Beschreibung einiger technisch bemerkenswerter Ammoniums Salze. Bei den minder wichtigen erwähnen wir gleich die technische Herstellung und Verwendung, um später nicht wieder darauf zurückzukommen.

Fluor ammonium, NH_4F , entsteht durch Neutralisation von Flußsäure mit Ammoniak.

Kann auch durch Sublimation von Salmiak mit Fluornatrium erhalten werden. Kleine prismatische Krystalle, in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich.

Es greift Glas an, und seine wässrige Lösung wird deswegen zum Ätzen von Glas verwendet.

Beim Verdampfen der wässrigen Lösung entweicht Ammoniak, und es hinterbleibt ein saures Salz $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$.

Chlor ammonium, NH_4Cl , Salmiak. Krystallisiert aus Wasser in kleinen Oktaedern oder Würfeln, sublimiert in Form eines lockeren Pulvers oder in faserig krystallinischen Aggregaten.

Leicht löslich in kaltem Wasser, noch leichter in heißem.

100 Teile Wasser lösen:

bei 0°	28,4 Teile	bei 50°	50,6 Teile
10°	32,8 „	70°	59,5 „
20°	37,3 „	90°	68,4 „
30°	41,7 „	110°	77,2 „

In Weingeist ist es weniger löslich.

Beim Lösen in Wasser findet beträchtliche Temperaturerniedrigung statt.

¹ Journ. f. prakt. Chemie (2) 87, 258—269 (1913).

Der Salmiak wird hergestellt entweder durch Absättigen von Ammoniak mit Salzsäure oder durch Umsetzung von schwefelsaurem Ammoniak mit Kochsalz. Gereinigt wird er außer durch Umkrystallisieren am besten durch Sublimation, die schon bei relativ niedriger Temperatur, etwa 300 bis 400°, stattfindet unter Dissoziation in HCl und NH₃.

Das Chlorammonium findet mannigfache Anwendung in der Industrie wie im täglichen Leben.

Wir handeln über dieselben wie über die technischen Darstellungsweisen später.

Als Nebenprodukt entsteht es in großen Mengen bei der Fabrikation der Ammoniaksoda durch doppelte Umsetzung von Ammoniumbicarbonat mit Kochsalz.

Ammoniumsulfat, (NH₄)₂SO₄, entsteht beim Neutralisieren von Schwefelsäure mit Ammoniak und wird so auch im allergrößten Maßstabe technisch dargestellt. Daneben versucht man es auch in neuerer Zeit wieder, durch Umsetzung von kohlen-saurem Ammoniak mit natürlich vorkommenden Sulfaten, speziell Calciumsulfat (Gips), technisch herzustellen,



oder auch durch Oxydation von Ammoniumsulfit.

Farblose, rhombische Säulen oder Pyramiden, welche bei etwa 140° schmelzen und bei höherer Temperatur sich zersetzen unter Bildung von Ammoniak, Ammonsulfid, Stickstoff und Wasser. Es ist also nicht sublimierbar wie der Salmiak. Nach *Smith*¹ spaltet es schon über 100° Ammoniak ab und geht bei weiterem Erhitzen auf 300° allmählich in reines Bisulfat über, welches bei 140° schmilzt und bei höherer Temperatur sich zersetzt.

In Wasser ist es leicht löslich, in Alkohol unlöslich.

100 Teile Wasser lösen:

bei 0°	71,0 Teile	bei 60°	86,9 Teile
10°	73,7 „	70°	89,6 „
20°	76,3 „	80°	92,2 „
30°	79,0 „	90°	94,9 „
40°	81,6 „	100°	97,5 „
50°	84,3 „		

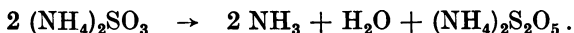
Es ist das technisch wichtigste Ammoniaksalz und wird in ungeheuren Mengen als Nebenprodukt bei der Entgasung der Steinkohle in Gasanstalten und Kokereien, der Vergasung in Generatoren und bei der Destillation bituminöser Schiefer gewonnen. Dann wird es aus Kalkstickstoff (Calciumcyanamid), aus Nitriden, besonders Aluminiumnitrid, und neuerdings auch aus synthetischem, durch direkte Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff unter hohem Druck und bei hoher Temperatur durch Vermittelung katalytisch wirkender Substanzen erhaltenem Ammoniak hergestellt.

Verwendet wird es vorzüglich in der Landwirtschaft als Stickstoffdünger und außerdem als Ausgangsmaterial für die meisten übrigen Ammoniaksalze.

¹ Journ. Soc. Chem. Ind. 30, 253 (1911).

Ammoniumsulfid, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, H_2O entsteht durch Vereinigung von schwefliger Säure mit Ammoniak in Gasform oder in wässriger oder alkoholischer Lösung. Es ist in Wasser außerordentlich leicht löslich, etwas weniger in Alkohol und reagiert stark alkalisch.

Beim Erhitzen verliert es Ammoniak und Wasser, und zuletzt sublimiert pyroschwefligsaures Salz



Das Ammonsulfid hat neuerdings eine gewisse Bedeutung erlangt durch die Bestrebungen der Gasanstalten und Kokereien, den in der Kohle enthaltenen Schwefel direkt zur Gewinnung von Ammonsulfid nutzbar zu machen, indem der bei der Entgasung der Steinkohlen entstehende Schwefelwasserstoff zu schwefliger Säure verbrannt und mit dem Ammoniak zusammengebracht wird.

Ammoniumpolythionate, bezüglich deren Zusammensetzung und Eigenschaften auf die Lehrbücher der anorganischen Chemie verwiesen sei, haben neuerdings als Durchgangsprodukte für die Gewinnung von Ammonsulfat aus Ammoniak, schwefliger Säure und Schwefel ein gewisses Interesse gewonnen. Von einer technischen Bedeutung kann man jedoch vorläufig noch nicht sprechen.

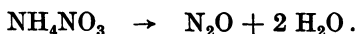
Salpetersaures Ammonium, Ammoniumnitrat, NH_4NO_3 , wird erhalten entweder durch Neutralisieren von Salpetersäure mit Ammoniak oder durch doppelte Umsetzung von Ammoniumsalzen mit anderen Nitraten, z. B. Ammoniumsulfat und salpetersaurem Kalium.

Auch durch Elektrolyse von Ammoniak oder andererseits von Salpetersäure kann es erhalten werden, wobei in dem einen Falle ein Teil des Ammoniaks zu Salpetersäure oxydiert, im zweiten Falle ein Teil der Salpetersäure zu Ammoniak reduziert wird.

Sechsheitige rhombische Säulen und Pyramiden, löslich in dem halben Gewicht Wasser und leicht löslich in Alkohol.

Schmilzt bei etwa 150° und kann bei vorsichtigem Erhitzen auf 190 bis 200° unzersetzt sublimiert werden.

Bei stärkerem Erhitzen zerfällt es in Wasser und Stickoxydul (Lachgas),



Es wird zu diesem Zwecke industriell hergestellt. Eine bedeutendere Anwendung findet es für die Herstellung von Jagdpulvern und den sog. Sicherheitssprengstoffen (siehe S. 144).

Salpetrigsaures Ammonium, NH_4NO_2 . Bildet sich bei elektrischen Entladungen aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasser, entsteht demgemäß bei Gewittern und findet sich, wenn auch in sehr geringer Menge, im Regenwasser.

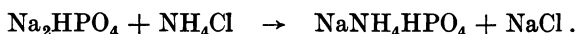
Beim Erhitzen zerfällt es in Wasser- und Stickstoff, dient deswegen zur Herstellung reinen Stickstoffs (siehe S. 6).

Eine industrielle Bedeutung besitzt es nicht, dürfte aber im Haushalte

der Natur eine nicht unbedeutende Rolle als natürlicher Stickstoffdünger spielen, weshalb des Salzes hier Erwähnung geschah.

Phosphorsaures Ammonium. Das tertiäre Salz bildet sich beim Vermischen der konzentrierten Lösungen von Ammoniak und Phosphorsäure. Es ist in Wasser schwer löslich und verliert beim Trocknen 1 Mol. Ammoniak, in das einfach saure Salz übergehend. Beim Kochen seiner Lösung gibt dieses noch einmal Ammoniak ab, und es entsteht das zweifach saure Ammonphosphat, $(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{NH}_4$, das beständigste der drei Salze. Das Ammoniumphosphat ist wohl gelegentlich als Düngemittel verwandt. Auch neuerdings scheint es dafür in Mischung mit anderen Ammoniaksalzen wieder in Aufnahme zu kommen.

Phosphorsaures Natrium-Ammonium, $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, gewöhnlich Phosphorsalz genannt, wird erhalten durch Umsetzung von gewöhnlichem, einfach phosphorsaurem Natrium mit Salmiak:



Es dient als Flußmittel bei Lötrohrversuchen und hat daher speziell für den Chemiker eine gewisse Bedeutung.

Kohlensaures Ammonium, Ammoniumcarbonat. Das neutrale Salz, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, wird aus dem käuflichen Ammoncarbonat durch Zufügen von Ammoniak erhalten und bildet ein krystallinisches Pulver, welches stark nach Ammoniak riecht und an der Luft langsam in das saure Salz $\text{NH}_4\text{CO}_3\text{H}$ übergeht.

Das käufliche kohlensaure Ammoniak ist ein Gemisch von saurem kohlensaurem Ammoniak und carbaminsaurem Ammoniak ($\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$).

Es wird durch Sublimieren eines Gemenges von Kreide mit Ammonsulfat oder Salmiak bereitet; früher gewann man es durch Destillation organischer Stoffe, wie Horn, Leder usw., speziell durch Erhitzen von Hirschgeweihen, daher sein alter Name Hirschhornsalz.

In großen Mengen findet sich kohlensaures Ammoniak in dem sog. Gaswasser der Gasanstalten und der Kokereien gelöst.

Es bildet krystallinische, durchscheinende, an der Oberfläche infolge von Ammoniakabgabe verwitterte Stücke, riecht nach Ammoniak und ist in Wasser leicht löslich. Bei etwa 60° verflüchtigt es sich.

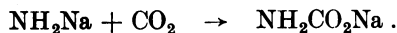
Das saure Salz kommt in Guanolagern schön krystallisiert vor und wird zuweilen in Gasleitungsröhren gefunden.

Es wird hauptsächlich als Backpulver verwendet, insofern seiner Eigenschaft schon bei mäßiger Temperaturerhöhung völlig in gasförmige Produkte zu zerfallen.

Im Anschluß hieran möge noch einiger infolge ihrer nahen Beziehungen zu Ammoniak- und Cyanderivaten interessanten organischen Stickstoffverbindungen Erwähnung geschehen.

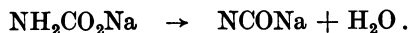
Es wäre hier zu nennen zunächst die, allerdings hypothetische Carbaminsäure, NH_2COOH , deren Ammoniaksalz im käuflichen Ammoncarbonat enthalten ist und durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlensäure ent-

steht. Metallsalze der Carbaminsäure entstehen wahrscheinlich intermediär bei Einwirkung von Ammoniak auf Metallcarbonate. Das Natriumsalz bildet sich bei Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumamid¹,

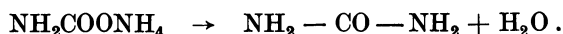


Beständiger ist die Carbaminsäure in Form ihrer Alkylester, der Urethane.

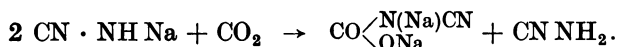
Carbaminsäure Salze gehen beim Erhitzen in Cyanate über unter Wasserabspaltung.



Carbaminsäures Ammoniak spaltet beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß Wasser ab und gibt Harnstoff,

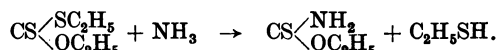


Cyanamidokohlensäure, $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH CN} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$. In freiem Zustande nicht bekannt. Ihre Salze entstehen durch Addition von Kohlensäure an Cyanamidsalze



Auch die Amidoderivate der Sulfokohlensäure besitzen Interesse für unsere Industrien, als Durchgangsprodukte für die Darstellung von Rhodan- und Cyanverbindungen.

Sulfocarbaminsäure, $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$. Ist in Form ihrer Alkylester bekannt, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Xanthogensäureester entstehen.



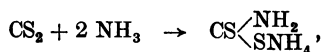
Xanthogensäure Salze entstehen durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Ätzalkalien in alkoholischen Lösungen. Die Ester der Sulfocarbaminsäure werden durch Alkalien in Alkohole und Rhodansalze CNSR übergeführt, es kommt also hier eine direkte Bindung von C und N zustande, es entsteht die Cyangruppe.

Auch die isomere Reihe von Estern der Thiocarbaminsäure $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{SR} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, steht in nahen Beziehungen zur Klasse der Cyanverbindungen. Sie entstehen durch Einleiten von HCl-Gas in alkoholische Lösungen von Rhodansalzen. Das Ammoniaksalz, $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{SNH}_4 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ zerfällt beim Erhitzen in Schwefelwasserstoff und Harnstoff.

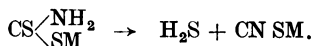
Dithiocarbaminsäure, $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$, ist nicht im freien Zustande er-

¹ Drechsel, Journ. f. prakt. Chemie (2) 16, 201.

halten. Das Ammoniumsalz entsteht durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Ammoniak,

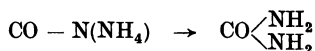


und zerfällt, ebenso wie andere Salze dieser Säure unter Abgabe von Schwefelwasserstoff und Entstehung von Rhodansalzen,



Den Abschluß dieser Reihen bilden Harnstoff und Sulfoharnstoff.

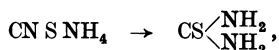
Harnstoff, Carbamid, $\text{CO} \begin{array}{l} \langle \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$. Entsteht, wie erwähnt, durch Abspaltung von H_2O , bzw. H_2S aus carbaminsaurem und thiocarbaminsaurem Ammonium, ferner durch Umlagerung aus cyansaurem Ammonium.



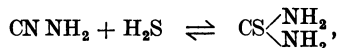
und aus Cyanamid durch Wasseraufnahme (Erwärmen mit verdünnter Säure). Umgekehrt geht dieser durch Wasserentziehung wieder in Cyanamid über.



Sulfoharnstoff, Thioharnstoff, Sulfocarbimid $\text{CS} \begin{array}{l} \langle \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$. Entsteht aus Sulfocyanammonium durch Umlagerung (beim Erhitzen),



oder durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyanamid, welches auch wiederum aus dem Sulfoharnstoff durch Abspaltung von H_2S erhalten werden kann,



ganz analog der Reaktion beim gewöhnlichen Harnstoff.

Alle diese organischen Ammoniakderivate leiten sich einerseits von dem hypothetischen Kohlensäurehydrat und andererseits von der Trithiokohlensäure ab,



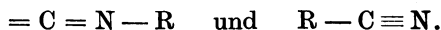
indem OH- oder SH-Gruppen durch die Amidgruppen ersetzt werden.



Sie vermitteln den Übergang zu den Derivaten der Cyansäure und Sulfocyansäure (Rhodanwasserstoffsäure),



und schließlich zu den eigentlichen Cyaniden:



Wir glauben deshalb, ihrer hier im Zusammenhange Erwähnung tun zu sollen.

Nitride.

Die Nitride sind Verbindungen von Metallen oder Metalloiden mit Stickstoff. Im engeren Sinne bezeichnet man als Nitride nur die Stickstoffverbindungen der Metalle, doch sind die Verbindungen des Stickstoffs mit einzelnen Metalloiden wie Bor, Silicium, Titan, den eigentlichen Nitriden in vieler Beziehung außerordentlich ähnlich, besonders in dem uns hier besonders interessierenden Vermögen durch Einwirkung von Wasser oder Alkalien den Stickstoff als Ammoniak abzuspalten. Wir behandeln sie daher gemeinsam mit den eigentlichen Nitriden.

Verbindungen von Stickstoff mit Metallen sind auch die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure $\begin{matrix} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{matrix} \text{NH}$. Dieselben sind jedoch außer durch ihre Bil-

dungsweise von den uns hier interessierenden eigentlichen Nitriden dadurch verschieden, daß aus ihnen beim Behandeln mit Mineralsäuren eine wohlcharakterisierte Säure, eben die Stickstoffwasserstoffsäure abgeschieden werden kann, während die eigentlichen Nitride entweder nicht verändert werden oder Ammoniumsalze geben. Die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure explodieren sehr heftig beim Erhitzen, die Nitride sind meist bei höherer Temperatur beständig. Überhaupt haben die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure ausgesprochenen Salzcharakter, der den Nitriden abgeht. Die Nitride ähneln in ihrem Charakter den Carbiden. Sie sind meist spröde, zuweilen krystallinische, gewöhnlich aber amorphe und wenig scharf charakterisierte und selten rein dargestellte Körper, über deren Konstitution man noch wenig weiß.

Beim Erhitzen unter Luftausschluß verlieren einige, das Quecksilbernitrid z. B. schon bei 200°, den Stickstoff, andere ertragen starke Glühhitze, ohne sich zu zersetzen. An der Luft erhitzt, oxydieren sie sich zum Teil, ohne Ausnahme aber bei Erhitzen mit leicht reduzierbaren Metalloxyden, wie Blei-, Kupfer- oder Quecksilberoxyd.

Durch Wasser oder verdünnte Säuren lassen sich die meisten, durch schmelzbares Alkali alle in Metalloxyd oder Metallsalze und Ammoniak überführen.

Durch Erhitzen im Chlorstrom entstehen die Chloride der betreffenden Metalle.

Bei Einwirkung von Kohle mit oder ohne Hilfe von Alkalien oder Alkalimetallen entstehen in vielen Fällen Cyanide.

Die Nitride sind seit langer Zeit bekannte Verbindungen. *St. Claire-Deville* und *Wöhler*¹ haben sich zuerst eingehend mit ihnen beschäftigt.

Sie entstehen durch Erhitzen der betreffenden Metalle oder Metalloide im Stickstoffstrom, meist bei höherer oder sehr hoher Temperatur, aber unter Umständen auch bei niedriger Temperatur, wie *Strutt*² zeigte, wenn der Stickstoff durch elektrische Entladungen aktiviert wird. Auch durch Erhitzen

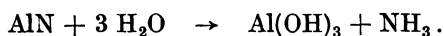
¹ Liebigs Ann. 105, 69 u. 259.

² Proc. Roy. Soc. London, Serie A. 85, 219.

der Metalle, Metalloxyde oder -chloride im Ammoniakgas oder im Salmiakdampf bilden sich Nitride und schließlich, was für einzelne zu einer technischen Gewinnung geführt hat, durch Erhitzen der Metalloxyde mit Kohle im Stickstoffstrom.

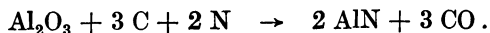
Erhitzen der Oxyde mit Kohle im Stickstoffstrom liefert bei verschiedenen Metallen sehr verschiedene Resultate. Die Alkalimetalle liefern Cyanide, die Erdalkalimetalle Cyanide oder Cyanamide, Aluminium und Magnesium geben Nitride.

Die technische Bedeutung der Nitride beruht auf ihrer Fähigkeit, in Berührung mit Wasser Ammoniak abzuspalten:



Es ist dadurch ein Weg gegeben, um vom atmosphärischen Stickstoff zum Ammoniak zu gelangen.

Aluminiumnitrid, AlN, wurde zuerst von *Briegleb* und *Geuther*¹ durch Erhitzen von Aluminium im Stickstoffstrom dargestellt. Rein wurde es zuerst von *Mallet* erhalten, als er Aluminium mit Soda erhitzte. Nach *Fichter* bildet es sich leicht, wenn man Aluminiumbronze im Stickstoffstrom auf 720 bis 740° erhitzt². Die Reaktion ist exotherm. Auch bei Erhitzen von feingepulvertem Aluminium erhilt *Fichter*³ es mit Hilfe von Stickstoff oder von Luft. Nach *Wolk*⁴ wird es beinahe chemisch rein durch Erhitzen von feinstem Aluminiumpulver im Ammoniakgas auf 820 bis 850° erhalten. *Serpeck*, dessen Patente wir später eingehend besprechen werden, stellte es dar durch Erhitzen eines Gemisches von Tonerde und Kohle im Stickstoffstrom auf etwa 1800° im elektrischen Ofen,



Das amorphe Aluminiumnitrid ist blaßgelb, das krystallisierte (*Mallet*) honiggelb.

An feuchter Luft verwandelt es sich allmählich in Aluminiumoxyd. Durch kochendes Wasser wird es nicht vollständig zersetzt, leicht aber durch verdünnte Säuren oder Alkalien.

Magnesiumnitrid, Mg₃N₂, wurde zuerst von *Briegleb* und *Geuther*⁵ durch Erhitzen von Magnesium im Stickstoffstrom hergestellt. Das Vereinigungsbestreben beider Elemente ist so groß, daß es sich sogar bei Verbrennen des Metalls an der Luft bildet, was schon *Mallet*⁶ beobachtete und von *Matignon* und *Lassieur*⁷ bestätigt wurde. Nach letzterem beginnt Magnesium schon bei 670° langsam Stickstoff zu absorbieren.

¹ Liebigs Ann. 186, 155.

² Zeitschr. f. anorg. Chemie 54, 324 (1907).

³ Arch. Soc. phys. et nat. Genève 35, 367.

⁴ Bull. Soc. Chim. 1910, 768.

⁵ Liebigs Ann. 123, 229.

⁶ Chem. News 38, 39.

⁷ Chem.-Ztg. 1912, 30.

Auch durch Einwirkung von Stickstoff auf Magnesia und Kohle in der Hitze des elektrischen Ofens erhielt es *Mehner* (D. R. P. 88 999).

Magnesiumnitrid bildet sich ferner bei Einwirkung des Metalls auf andere Nitride, z. B. Siliciumnitrid und auf Cyanide¹.

Es bildet eine amorphe Masse und wird durch Wasser, Säuren und Alkalien leicht unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt. Beim Glühen an der Luft oxydiert es sich langsam, im Sauerstoff verbrennt es unter lebhafter Lichtentwicklung.

Mit den Chloriden des Nickels, Chroms, des Quecksilbers und Silbers erhitzt, liefert es die Nitride der entsprechenden Metalle².

Bariumnitrid, Ba_3N_2 , wird nach *Maquenne*³ erhalten durch Erhitzen von Bariumamalgam im Stickstoffstrom. Harte, geschmolzene Masse, zersetzt sich leicht mit Wasser. Bei Erhitzen im Kohlenoxydstrom liefert es Bariumoxyd und Bariumcyanid.

Calciumnitrid, Ca_3N_2 , wird nach derselben Methode wie das Bariumnitrid erhalten, oder nach *Moissan*⁴ durch Erhitzen von Ca-Metall im Stickstoff. Hellbraune, durchsichtige Krystalle, die bei etwa 1200° schmelzen. Zersetzt sich leicht mit Wasser.

Strontiumnitrid, Sr_3N_2 , wird wie die Bariumverbindung erhalten und ist derselben im Verhalten ähnlich. Nur liefert es mit Kohlenoxyd kein Cyanid, sondern Strontiumoxyd, Strontiumcarbonat, Stickstoff und Kohle.

Nach *Dafert* und *Miklausz*⁵ lassen sich die nach dem Verfahren von *Guntz* — Destillieren im Vakuum — rein dargestellten Metalle der Erdalkaligruppe leicht mit Stickstoff zu Nitriden vereinigen. Beim Überleiten von Wasserstoff geben die Nitride zuerst Verbindungen vom Typus $M''_3N_2H_4$ und weiter Ammoniak und Hydride; letztere können durch Einwirkung von Stickstoff wieder in Nitride verwandelt werden, so daß hier auch ein Weg zur Umwandlung des Stickstoffs in Ammoniak gegeben ist.

Bei gleichzeitigem Überleiten von Stickstoff und Wasserstoff über die Metalle bilden sich Imide vom Typus $M'NH$, welche sehr lichtempfindlich sind.

Die Verwandtschaft der Erdalkalimetalle zum Stickstoff wächst mit steigendem Atomgewicht, die Fähigkeit der Nitride mit Wasserstoff zu reagieren fällt mit steigendem Atomgewicht.

Natrium- und Kaliumnitrid, Na_3N und K_3N , sollen entstehen durch Glühen der entsprechenden Amide. Reagieren heftig mit Wasser unter Bildung von Ammoniak und Alkalihydroxyd.

Lithiumnitrid, Li_3N . Das Lithium besitzt, wie das Magnesium, eine besondere Verwandtschaft zum Stickstoff. Bei Gegenwart desselben auf

¹ *Erdmann*, Journ. f. prakt. Chemie (2) 59, 1.

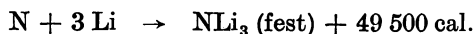
² *Smits*, Rec. trav. chim. Pays-Bas 12, 198; 15, 135.

³ Compt. rend. 114, 25, 220.

⁴ Compt. rend. 127, 497.

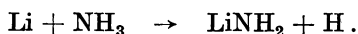
⁵ Akad. d. Wissensch. Wien, 10. Juli; Chem.-Ztg. 1913, 1212.

Dunkelrotglut erhitzt, verwandelt es sich unter starker Wärmeentwicklung in das Nitrid¹.

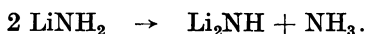


Es bildet eine schwammige Masse, die sich mit Wasser leicht unter Bildung von Lithiumhydroxyd, Wasserstoff und Ammoniak umsetzt.

Im Ammoniakgas erhitzt verwandelt sich Lithium in das Amid²,



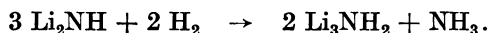
Dieses spaltet bei Erhitzen auf 620 bis 640° im Vakuum Ammoniak ab und bildet Lithiumimid,



Das Imid zerfällt im Lichte unter Bildung von Amid und rostbraunem Nitrid.



Mit Wasserstoff erhitzt auf 400°, gibt das Imid Ammoniak und Trilithiumamid



Letzteres im Stickstoffstrom erhitzt, gibt wieder Imid und Wasserstoff



Man kann also, vom Lithiumamid ausgehend, durch abwechselnde Einwirkung von Wasserstoff und Stickstoff Ammoniak erzeugen. Es liegt hier also eine Synthese von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft vor.

Chromnitrid, CrN, bildet sich beim Erhitzen von Chrom im Stickstoff³ oder von Chromchlorid in trockenem Ammoniakgas.

Ist gegen verdünnte Säuren und Alkalien beständig. An der Luft erhitzt, verbrennt es schon unter 200° unter Feuererscheinung.

Molybdännitrid, Mo₃N₂, wurde von *Uhrlaub*⁴ durch Einwirkung von Ammoniak auf Molybdänpentachlorid oder Molybdänsäure bei Rotglut erhalten. Bei niederer Temperatur bilden sich zunächst wasserstoffhaltige Produkte verschiedener Zusammensetzung⁵. Grauschwarze Pulver, die an der Luft Ammoniak entwickeln und erhitzt zu Molybdänsäure verbrennen.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird ebenfalls Ammoniak entwickelt⁶.

Die Nitride der übrigen Metalle sind mehr oder weniger zersetzlich und daher nur unter ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln darstellbar, worüber *Fischer* und *Schröter*⁷ eingehende Untersuchungen anstellten. Dieselben ließen

¹ *Ouvrard*, Compt. rend. **112**, 120; *Guntz*, ebenda **123**, 995.

² *Dajert* u. *Miklauz*, Wiener Monatshefte **33**, 63.

³ *Briegleb* u. *Geuther*, Liebigs Ann. **123**, 239.

⁴ *Poggend.* Ann. **101**, 605.

⁵ *Tuttle*, Liebigs Ann. **101**, 285; *Wöhler*, ebenda **108**, 258.

⁶ Die Metallnitride, denen ein technisches Interesse bisher nicht zukommt, übergehen wir. Eine gute Zusammenstellung findet sich in *Spiegel*, Der Stickstoff und seine wichtigsten Verbindungen. Braunschweig 1903.

⁷ *Berl. Ber.* **43**, 1465 (1910).

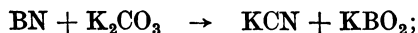
die Metaldämpfe des Lichtbogens auf ein flüssiges Gemisch von 90 Proz. Argon und 10 Proz. Stickstoff einwirken, welches durch flüssige Luft gekühlt wurde. Es gelang so, durch die plötzliche Abkühlung auch die ganz unbeständigen Nitride der Schwermetalle vor der Zersetzung zu schützen. Alle Metalle lassen sich so mit Stickstoff verbinden. Neu dargestellt werden die Nitride von Na, K, Rb, Zn, Cd, Hg, In, Pb, Sn, Tl, As, Sb, Bi, Te und Mn. Dieselben zerfallen alle bei höherer Temperatur, die Nitride der Metalle mit hohem Atomgewicht, wie Hg, Pb, Bi sogar explosionsartig. Die erhaltenen Verbindungen sind wirkliche Abkömmlinge des Ammoniaks, wahre Nitride, nicht etwa Abkömmlinge der Stickstoffwasserstoffsäure, deren explosibler Charakter ja bekannt ist.

Den eigentlichen Nitriden der Metalle reihen sich die Stickstoffverbindungen der Metalloide an, von denen besonders diejenigen des Bors, des Siliciums und des Titans technisches Interesse besitzen oder vorübergehend besessen haben.

Von den eigentlichen Nitriden zeichnen sie sich durch ihre größere Beständigkeit sowohl beim Erhitzen für sich, wie mit Wasser, Säuren oder Alkalien aus. Alle aber liefern mit schmelzendem Alkali erhitzt Ammoniak.

Borstickstoff, BN, wurde zuerst von *Balmann*¹ durch Schmelzen von Borsäure mit Cyankalium erhalten, von *Wöhler* durch Glühen von Borax oder Borsäure mit Blutlaugensalz oder Salmiak. Außerdem bildet es sich, wenn amorphes Bor oder ein Gemisch von Borsäure und Kohle im Stickstoffstrom auf Weißglut erhitzt wird², auch beim Erhitzen der Verbindung von Bortrichlorid und Ammoniak im Ammoniakstrom.

Borstickstoff bildet ein weißes amorphes Pulver und ist an der Luft auch in Glühhitze sehr beständig. Durch Wasserdampf wird er bei Rotglut oder Erhitzen unter Druck auf 200° rasch zersetzt. Wird durch verdünnte Säuren gar nicht, durch konzentrierte nur langsam angegriffen. Wässrige Alkalien verändern ihn nicht, wohl aber schmelzende (siehe oben). Interessant ist sein Verhalten gegen Alkalicarbonat. Beim Schmelzen mit Kaliumcarbonat wird Kaliumcyanat neben Kaliummetaborat gebildet,



bei Anwesenheit von Kohle bildet sich Cyankalium, eine Reaktion, welche *Moïse D. R. P.* 91 708) technisch auszunutzen versuchte (siehe S. 202).

Vielleicht kommt Borstickstoff in der Natur vor, und zwar in den tieferen Erdschichten. Durch Einwirkung von Wasserdampf ist dann Veranlassung gegeben zur Bildung von Borsäure und Salmiak bei vulkanischen Vorgängen, z. B. im Krater von Volcano und den Soffionen.

Siliciumstickstoffe wurden zuerst von *Deville* und *Wöhler*³ dargestellt, indem sie Silicium in einem Bette von Kohlenpulver auf Weißglut er-

¹ Journ. f. prakt. Chemie **27**, 422; **30**, 14; **32**, 494.

² *Deville* u. *Wöhler*, Liebigs Ann. **105**, 69, 269.

³ Liebigs Ann. **110**, 248.

hitzten. Später erhielten sie es auch durch Erhitzen der Chlorverbindungen des Siliciums im Ammoniakstrome¹.

Nach *Schützenberger* und *Colson*² ist das von *Deville* und *Wöhler* nach der ersten Methode erhaltene kohlenstoffhaltig, NSi_2C_2 , rein wollten sie die Verbindung Si_2N_3 durch Glühen von Silicium im Stickstoff bis zur Weißglut erhalten haben.

Nach neueren Untersuchungen von *Weiß* und *Engelhardt*³ entstehen beim Erhitzen von reinem Silicium in Stickstoff drei Verbindungen.

1. Siliciumsesequinitrid (Si_2N_3).
2. Silicocyan (SiN).
3. Siliciumnitrid (Si_3N_4).

Letzteres entsteht als Endprodukt bei langdauernder Einwirkung beider Elemente aufeinander.

Das von *Deville* und *Wöhler* erhaltene Produkt ist nach *Weiß* und *Engelhardt* als Tricarbosiliciumstickstoff, $\text{Si}_3\text{C}_3\text{N}$, aufzufassen.

Nach einer Mitteilung von *Tofani* auf dem Kongreß für angewandte Elektrizität in Turin erhält man Siliciumstickstoffverbindungen leicht, wenn man fein gepulvertes Ferrosilicium mit mindestens 50 Proz. Si auf 1000° erhitzt und Stickstoff darüber leitet. Die Reaktion ist exotherm und braucht nur an einem Punkte eingeleitet zu werden, um dann von selbst fortzuschreiten.

Der Siliciumstickstoff ist eine bei den höchsten Temperaturen unschmelzbare und unveränderliche Verbindung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Ammoniak und Kaliumsilikat, mit Pottasche entsteht auch hier (siehe auch Borstickstoff) Cyanat neben Silicat; mit Kohle erhitzt, liefert er Cyanverbindungen.

Eben wegen der schweren Zersetzlichkeit scheinen sich die Hoffnungen, die man in der Technik auf die Siliciumstickstoffverbindungen als Ausgangsmaterial für Ammoniak setzte, nicht verwirklichen zu sollen.

Titanstickstoffverbindungen. Sie wurden besonders von *Wöhler* und *Sainte-Claire-Deville*⁴ untersucht. Sie entstehen aus Ammoniak und Titansäure oder Titanchlorid-Ammoniak bei höherer Temperatur, auch direkt aus den Elementen. Es sind die Verbindungen TiN_2 , Ti_3N_4 und Ti_5N_6 oder Ti_2N_2 , Titansesequinitrid.

Letzteres entsteht aus dem normalen Nitrid Ti_3N_4 durch Glühen im Wasserstoff unter Entbindung von Ammoniak und geht beim Erhitzen im Stickstoff wieder in Ti_3N_4 über. Diese Reaktion ist von *Tessié du Motay* zur Herstellung von Ammoniak vorgeschlagen⁵.

Stickstofftitan ist sehr beständig und liefert wie die Bor- und Siliciumverbindung erst beim Schmelzen mit Alkalien Ammoniak. Mit Metalloxyden

¹ Compt. rend. **104**, 256.

² Compt. rend. **92**, 1508.

³ Zeitschr. f. anorg. Chemie **65**, 38—104 (1909).

⁴ Liebigs Ann. **73**, 43; **103**, 234.

⁵ Berl. Ber. **5**, 742.

erhitzt, welche leicht Sauerstoff abgeben, wie Bleioxyd und Kupferoxyd, verbrennt es unter lebhafter Feuererscheinung.

Beim Verarbeiten titanhaltiger Eisenerze in Hochöfen bildet sich durch Einwirkung von Stickstoff und Kohlenstoff auf die Titansäure das sog. Cyanstickstofftitan, $Ti_{10}C_2N_8$. Dasselbe zerfällt, im Wasserdampf geglüht, in Titansäure, Ammoniak und Blausäure, im übrigen verhält es sich wie die kohlenstofffreien Titanstickstoffverbindungen.

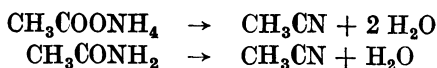
Cyanverbindungen.

Die Cyanverbindungen enthalten das aus Kohlenstoff und Stickstoff gebildete einwertige Radikal (CN).

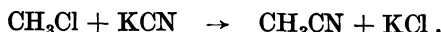
In Verbindung mit Wasserstoff gibt dasselbe die Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure, mit Halogenen die Cyanhaloide, mit Metallen die Cyanide oder Cyansalze, mit dem Rest des Ammoniaks das Cyanamid.

In Verbindung mit organischen Radikalen, Methyl, Phenyl usw. kennen wir zwei isomere Reihen von Cyanverbindungen, die eigentlichen Cyanide oder Nitrile, und die Isonitrile oder Carbylamine. Obwohl uns dieselben später nicht mehr beschäftigen werden, müssen wir zum Verständnis der Konstitution der anorganischen Cyanverbindungen einen kleinen Abstecher in das Gebiet dieser organischen Cyanverbindungen unternehmen.

Die sog. eigentlichen Cyanide oder Nitrile entstehen aus den Ammoniumsalzen oder Amidon organischer Säuren durch Entziehung der Elemente des Wassers.

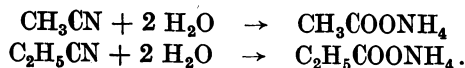


ferner aus Cyansalzen und Alkylhaloïden:



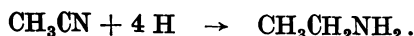
Hier jedoch neben Isocyaniden, worauf wir später zurückkommen.

Die Nitrile werden beim Erhitzen mit Wasser und verdünnten Säuren oder Alkalien „verseift“, sie nehmen wieder die Elemente des Wassers auf



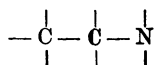
Es entsteht also aus dem Cyanid eines Alkoholradikals die Fettsäure der nächsthöheren Reihe, der Kohlenstoff des Cyanrestes bleibt in der entstandenen Fettsäure mit der Alkylgruppe verbunden.

Durch Einwirkung von Reduktionsmitteln entstehen aus den Nitrilen die primären Amine der nächsthöheren Reihe, z. B. aus Methylcyanid (auch Acetonitril genannt) entsteht Äthylamin:

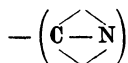


Es bleibt bei diesen Umsetzungen das Kohlenstoffatom der Cyangruppe in den gebildeten Umsetzungsprodukten stets mit dem organischen Radikal verkettet, während der Stickstoff entweder vollständig als Ammoniak abge-

spalten wird oder durch Vermittlung eben des Cyankohlenstoffatoms der Verbindung erhalten bleibt. Wir finden in diesen Nitrilen und ihren Umsetzungsprodukten das Skelett:

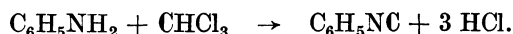


Dem Cyanrest muß also die Konstitution



zukommen, es ist dreiwertiger Stickstoff mit Kohlenstoff verbunden, dessen vierte Valenz durch das Alkoholradikal abgesättigt wird.

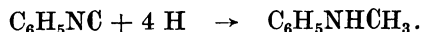
Die isomeren Isocyanide oder Carbylamine entstehen, wie erwähnt, aus Cyanmetallen, am besten aus Cyansilber und Alkylhaloiden oder Alkylsulfonaten, ferner aus primären Aminen der aromatischen Reihe und Chloroform



Beim Verseifen der Isocyanide trennt sich der Kohlenstoff der Cyangruppe vom Stickstoff, und es entsteht Ameisensäure neben primärem Amin

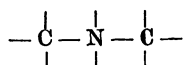


Bei Reduktion geben sie sekundäre Amine

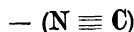


Bei diesen Umsetzungen bleibt also das Stickstoffatom der Cyangruppe mit dem organischen Rest verknüpft, und es ist jetzt das Kohlenstoffatom der Cyangruppe, welches entweder abgespalten wird, oder, wenn es in der resultierenden Verbindung erhalten bleibt, durch Vermittlung des Stickstoffatoms mit dem organischen Rest verbunden bleibt.

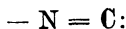
Wir haben also in den organischen Isocyanverbindungen das Skelett



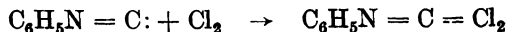
Dem darin enthaltenen Cyanrest kommt die Konstitution zu:



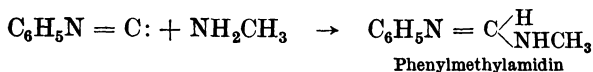
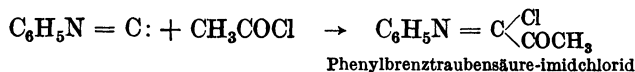
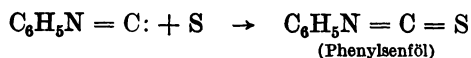
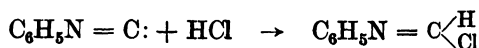
oder nach *Nef*¹



D. h. nach letzterer Anschauung ist das Kohlenstoffatom der Isocyangruppe mit zwei Valenzkräften mit dem Stickstoff verbunden, während zwei Valenzen, wie im Kohlenoxyd, ungesättigt bleiben. Diese Formel trägt die Eigenschaft der Isocyanverbindungen Rechnung, leicht zwei einwertige Atome oder Atomgruppen anzulagern. *Nef* (l. c.) hat eine ganze Reihe derartiger Anlagerungen untersucht. Es geben:



¹ Liebigs Ann. 270, 267ff.; 287, 245ff.



Auch Platinchlorid lagern die Isocyanide unter Bildung beständiger Verbindungen an¹, wenn man sie mit Kaliumplatinchlorür zusammenbringt.

Welchem der beiden Typen, Cyan (1) oder Isocyan (2), gehören



nun die uns hier interessierenden Metallcyanide oder Cyansalze und die ihnen zugrunde liegende Säure, die Cyanwasserstoffsäure, an?

Wie wir sahen, entstehen aus den Metallcyaniden durch Einwirkung von Halogenalkylen sowohl Nitrile wie Isonitrile, und zwar erstere vorwiegend aus dem Kaliumcyanid, letztere aus dem Silbercyanid. Man nahm deshalb auch früher an, daß die Cyansalze in beiden Formen existierten, und da alle Cyanide leicht aus der Blausäure erhalten werden können, nahm man an, daß die Blausäure tautomer sei, d. h. leicht von der einen in die andere Form übergehen könne.

Neuere Untersuchungen haben diese Anschauungen sehr stark erschüttert. Es scheint danach, daß aus den Cyansalzen allgemein zuerst Isonitrile entstehen, welche erst sekundär sich in die bei höherer Temperatur beständigeren Nitrile umlagern.

So geben nach *Guillemard*² Cyankalium und ätherschwefelsaures Kali bei niedriger Temperatur sowohl Nitrile wie Isonitrile, von 120° an wiegt die Bildung der Nitrile vor. Auch *Wade*³ fand in dem Reaktionsprodukt von Cyankalium und Alkylsulfonat beide Isomeren, bei Gegenwart von Lösungsmitteln mehr Isonitrile, bei trockener Destillation nur Nitrile.

Cyansilber und Jodäthyl geben nach *Guillemard* (l. c.) bei 80° in quantitativer Ausbeute Isonitril. Cyanzink, Cyankupfer, Cyannickel, Cyancadmium geben bei niedriger Temperatur Gemische beider Isomeren, mit steigender Temperatur steigt der Gehalt an Nitrilen.

Genauer verfolgt hat *Guillemard*⁴ die Reaktion beim Cyansilber. Es entsteht aus demselben zunächst Isonitril, welches sich im Momente des Entstehens mit überschüssigem Cyansilber zu einem Anlagerungsprodukte AgNC: CNC₂H₅ vereinigt. Dasselbe entspricht in seiner Konstitution den bekannten Doppelcyaniden des Silbers und konnte auch, was sehr interessant

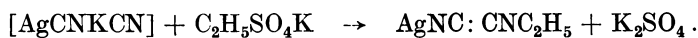
¹ *Hoffmann* u. *Bugge*, Berl. Ber. **40**, 1772.

² Bull. Soc. Chim. (4) **1**, 530.

³ Journ. Chem. Soc. **82**, 1896.

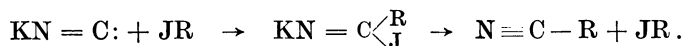
⁴ Ann. phys. chim. (8) **14**, 311 ff.

ist, aus dem Kaliumsilbercyanid durch Einwirkung von äthylschwefelsaurem Kali erhalten werden.



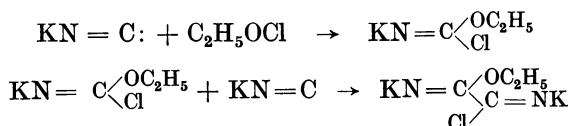
Diese Doppelverbindung spaltet nun beim Erhitzen auf Temperaturen unter 140° reines Isonitril ab, über 160° reines Nitril und bei den dazwischenliegenden Temperaturen Gemische beider.

*Nef*¹ erklärt die Umwandlung von Metallcyaniden in Nitrile durch die Annahme, daß sich zunächst Jodalkyl an das ungesättigte Cyankohlenstoffatom anlagert und dann Jodkalium abspaltet.

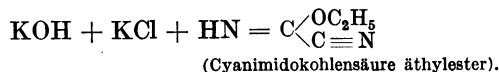


*Auger*² schließt aus dem Verhalten des Cyankaliums gegen Dimethylsulfat, daß dem festen Salz die Isonitrilformel zukomme, es sich in wässriger Lösung aber zum größten Teil in die Nitrilform umlagere.

Für die Isonitrilformel der Cyansalze spricht, daß sie wie die organischen Isonitrile sehr leicht andere Verbindungen anlagern. Bekannt ist, daß die Cyansalze sich leicht miteinander zu Doppelsalzen vereinigen. Ein anderes Beispiel ist die von *Nef*³ untersuchte Umsetzung von Cyankalium und Äthylhypochlorit, die nach ihm folgendermaßen verläuft.



Letzteres zerfällt bei Einwirkung von Wasser in:

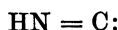


Über die Konstitution der Blausäure selbst sind die Ansichten sehr geteilt. Die Bildung aus Formamid spricht für die Nitrilformel. Die Zersetzungsprodukte bei der Verseifung, Ameisensäure und Ammoniak geben keinen Aufschluß. Sowohl



müssen, dem Verhalten der Nitrile und Isonitrile entsprechend, Ameisensäure und Ammoniak geben, ebenso muß bei der Reduktion stets Methyamin entstehen.

Da alle Metallcyanide dieselbe Blausäure liefern, nehmen *Nef* und die Anhänger seiner Auffassung auch für die Blausäure die Isonitrilformel



an. *Nef* hebt außerdem hervor, daß die Nitrilformel $\text{HC} \equiv \text{N}$ nicht die saure

¹ Liebig's Ann. 270, 267 ff.

² Compt. rend. 145, 1287.

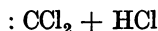
³ Liebig's Ann. 287, 265 ff.

Natur der Blausäure erkläre. Denn wenn eine mit dem an sich durch aus nicht-negativen Stickstoff verbundene CH-Gruppe sauren Charakter besäße, dann müßte im Chloroform, CHCl_3 , die mit drei stark elektronegativen Chloratomen beladene CH-Gruppe erst recht sauren Charakter haben, was bekanntlich nicht der Fall ist. Überhaupt ist, wie *Nef* betont, kein Beispiel bekannt, daß mit Kohlenstoff verbundener Wasserstoff sauren Charakter habe. Früher glaubte man ein Beispiel dafür in dem Acetessigeste zu haben, dem man die Formel $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ zuschrieb, und der ja allerdings sauren Charakter besitzt. Man hat jetzt aber erkannt, daß die Natriumverbindung desselben der Enolformel $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}) = \text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ gemäß konstituiert ist. Der Analogieschluß, daß im HCN das CH sauren Charakter besitzen könne, ist also nicht mehr zulässig nach *Nef*.

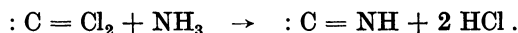
Für die Nitrilformel schien noch die Bildung von Blausäure aus Chloroform und Ammoniak zu sprechen



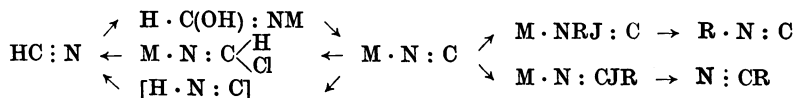
Beim Studium der pyrogenen Zersetzung des Chloroforms durch den elektrischen Strom kam *Löb*¹ zu dem Schluß, daß dabei zunächst Zerfall in



eintritt. Ist diese Annahme richtig, so läßt sich die Bildung der Blausäure auch leicht mit der Isonitrilformel in Einklang bringen

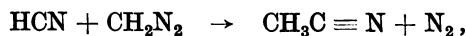


*Wade*² glaubt, daß die physikalischen und physiologischen Eigenschaften der Blausäure, Geruch usw. mehr für die Nitrilformel sprechen, ebenso die Tatsache, daß die Blausäure Cyansilber nicht auflöst, während dieses sonst mit Isonitrilen sehr leicht Verbindungen eingeht. Den Übergang von Blausäure in Verbindungen von unzweifelhaftem Isonitrilcharakter erklärt er, wie *Nef* durch additive Vorgänge.



Die durch die eingeklammerte Formel bezeichnete Blausäure der Isonitrilreihe $\text{H} \cdot \text{N} : \text{C}$ hält *Wade* nicht für existenzfähig.

Nach *Pechmann*³ entsteht aus Blausäure und Diazomethan das Acetonitril (Methylcyanid)



was für die Nitrilnatur der Blausäure sprechen würde. *Peratoner* und *Palazzo*⁴ haben gefunden, daß dabei Carbylamin neben Nitril entsteht, und betrachten letzteres als ein sekundäres Umwandlungsprodukt des ersteren.

¹ Zeitschr. f. Elektrochemie 1901, 903.

² Proc. Chem. Soc. 18, 65ff.

³ Berl. Ber. 28, 857.

⁴ Gazz. chim. ital. 38, I, 102.

Über die Konstitution der zahlreichen Cyandoppelsalze¹ K_4FeCy_6 , K_3FeCy_6 , $KAgCy_2$, $RAnCy_2$, K_2ZnCy_4 usw. wäre zu sagen, daß die Cyangruppe in ihnen offenbar dieselbe Konstitution hat als in den einfachen Cyaniden, aus welchen sie entstehen. Beide Klassen von Salzen gehen so leicht ineinander über, daß eine Umlagerung innerhalb der Cyangruppe dabei wohl kaum stattfinden dürfte.

Was ihre Konstitution als Doppelsalze angeht, so lassen sich darauf auch die Anschauungen *A. Werners*² anwenden, der sie als Salze komplexer Radikale auffaßt, was durch die Formeln:



usw. zum Ausdruck gebracht wird.

Außer den Cyaniden im engeren Sinne beschäftigen uns noch die durch Einverleibung von Sauerstoff oder Schwefel in das Cyanradikal entstehenden Cyanate oder Cyansäureverbindungen und die durch Eintritt von Schwefel entstehenden Sulfocyanide oder Rhodanverbindungen.

Die Cyanate entstehen durch Oxydation von Cyaniden. Sie sind nach der Formel



zusammengesetzt, man kann sie also entstanden denken durch Bindung von Sauerstoff durch die zwei nicht gesättigten Kohlenstoffvalenzen der Isonitrilverbindungen.

Ihnen isomer sind die Abkömmlinge der hypothetischen Normalcyansäure (2)



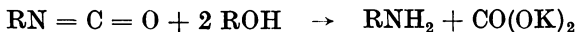
und diejenigen des Carbyloxims oder der Knallsäure (3).

Die Konstitution der gewöhnlichen (oder „Iso-„) Cyanate geht aus folgendem hervor.

Die Äther der gewöhnlichen Cyansäure entstehen durch Einwirkung von Alkylsulfonaten auf Kaliumcyanat oder Alkylhaloiden auf Silbercyanat³. Dieselben Ester werden nach *Gautier*⁴ erhalten durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Isonitrile



Bei Erhitzen mit Kalilauge zerfallen sie in Kohlensäure, bzw. kohlensaures Kali und primäres Amin:



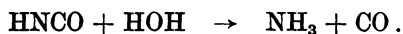
¹ Wir bezeichnen der bequemerem Schreibweise wegen die Cyangruppe (CN) hier und auch später häufig durch das Zeichen Cy.

² *A. Werner*: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig 1905, in „Die Wissenschaft“, Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien.

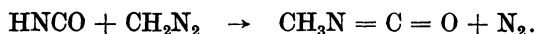
³ *Wurtz*, Ann. chim. phys. (3) 42, 43.

⁴ *Liebig's Ann.* 149, 313.

Entsprechend zerfällt die freie Cyansäure, die nur bei niedrigen Temperaturen beständig ist, in Kohlensäure und Ammoniak



Mit Diazokohlenwasserstoffen der aliphatischen Reihe gibt die gewöhnliche Cyansäure glatt Isocyansäureester



Beweis genug, daß in der Cyansäure die NH-Gruppe vorhanden ist, verbunden mit CO. Das vertretbare Wasserstoffatom sitzt am Stickstoff. Die Ester der normalen Cyansäure, $\text{N} \equiv \text{C} - \text{OR}$, entstehen aus Chlorcyan und Natriumalkoholat. Nach *Nef*¹ bildet sich dabei zunächst der Chlorimidoameisen-



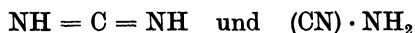
säureester und daraus durch Abspaltung von Salzsäure der Cyansäure-äthylester, auch Cyanätholin genannt.

Das dritte Isomere der gewöhnlichen Cyansäure, das Carbyloxim oder die Knallsäure, $:\text{C} = \text{N} - \text{OH}$, ist in Form ihres Silber- und Quecksilbersalzes seit langem bekannt. Knallsilber und -quecksilber explodieren bekanntlich durch Schlag sehr heftig und finden deswegen als Füllmasse für Zündhütchen ausgedehnte Verwendung.

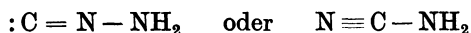
Die Knallsäure wurde früher als Nitroacetonitril: $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CN}$ aufgefaßt. Ihre Konstitution wurde aufgeklärt durch die Arbeiten von *Ehrenberg* und *Carstanjen*², *Steiner*³, *Nef*⁴ und *Schott*⁵.

Im Anschluß hieran wären noch einige Worte zu sagen über die Konstitution des technisch so wichtig gewordenen Cyanamids, CN_2H_2 . Dasselbe entsteht nach *Cloëz* und *Cannizzaro*⁶ durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloreyan.

Von den zwei möglichen Strukturformeln



kann nur die letztere in Betracht kommen, wobei unentschieden bleibt, ob es als



aufzufassen ist. Gewöhnlich wird es nach letzterer Formel als Amid der wahren Cyansäure aufgefaßt, ohne daß dafür bisher ein ganz bindender Beweis erbracht wäre.

Jedenfalls ist es kein Kohlenstoffdiimid, sondern ein Cyanamid, dafür spricht schon seine Bildungsweise, auch der Zerfall in Ammoniak und Blausäure, bzw. Methylamin bei Einwirkung reduzierender Mittel

¹ Liebigs Ann. 287, 296 ff.

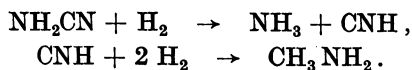
² Journ. f. prakt. Chemie (2) 25, 232; 30, 38.

³ Berl. Ber. 16, 1484, 2420.

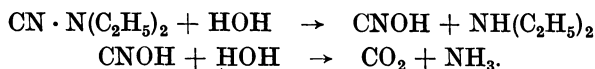
⁴ Liebigs Ann. 280, 303.

⁵ Berl. Ber. 23, 3506; 32, 3492.

⁶ Compt. rend. 31, 62.

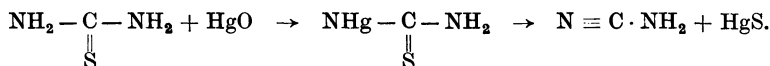


Schärfer beweisend ist noch das Verhalten seines Diäthylderivats beim Erhitzen mit Säuren. Dasselbe spaltet sich dabei in Diäthylamin, Kohlensäure und Ammoniak



Aus Diäthylcarbodiimid $\text{C}(\text{NC}_2\text{H}_5)_2$ hätte sich Monoäthylamin bilden sollen.

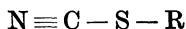
Auch die von *Volhard*¹ aufgefundene Bildung des Cyanamids aus Thioharnstoff und Quecksilberoxyd spricht, wie *Drechsel*² ausführt, für die Formel $(\text{CN}) \text{NH}_2$



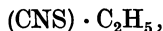
Diese Erklärung führt, wie man sieht, zur Auffassung des Cyanamids als Amid der wahren Cyansäure.

Es bleibt ein Wort zu sagen über die Konstitution der Sulfo- oder Rhodanverbindungen von der Zusammensetzung CNSR, welche aus Cyaniden durch Anlagerung von Schwefel entstehen.

Man schreibt denselben die Konstitution



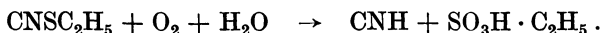
zu, und zwar aus folgenden Gründen. Bei Einwirkung von Alkylsulfonaten oder Alkylhaloiden auf Rhodanate entstehen die Alkylester der Rhodanwasserstoffsäure, z. B.



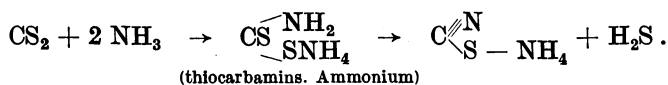
in denen man dem Sulfo- oder Rhodanradikal bis zum Beweis vom Gegenteil dieselbe Konstitution zuschreibt, wie in den Rhodansalzen. Diese Ester zerfallen nun durch Reduktion in Blausäure und Mercaptane,



also war offenbar der Schwefel mit der Äthylgruppe verknüpft und ist in der Rhodanwasserstoffsäure verknüpft mit dem vertretbaren Wasserstoffatom. Zu demselben Schluß führt die Bildung von Blausäure und Alkylsulfonsäure bei der Oxydation der Rhodanester



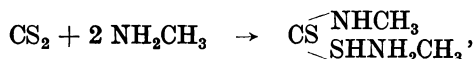
Daß der Schwefel andererseits mit dem Cyankohlenstoff verknüpft ist, scheint aus der Bildung von Rhodanammonium aus Ammoniak und Schwefelkohlenstoff hervorzugehen.



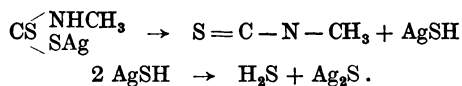
¹ Journ. f. prakt. Chemie (2) 9, 24.

² Journ. f. prakt. Chemie (2) 11, 299.

Auffallend ist, daß die Ester des isomeren Thiocarbimids, die Senföle, durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf primäre oder sekundäre Amine entstehen. Es bilden sich zunächst auch die alkylirten Thiocarbaminsäuren,



deren Silbersalze unter Abspaltung von AgSH , bzw. Ag_2S und H_2S in Senföle übergehen.



Die Konstitution der Senföle geht hervor aus ihrem Verhalten bei der Verseifung und bei der Reduktion. Es entstehen dabei stets Amine; im obigen Falle NH_2CH_3 , und die CS-Gruppe geht über in $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$, bzw. Thioform-Aldehyd CSH_2 .

Es ist immerhin merkwürdig, daß bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Ammoniak oder Amine, das eine Mal Derivate des Cyansulfhydrats $\text{N} \equiv \text{C} - \text{S} - \text{H}$, das andere Mal des Thiocarbimids $\text{S} = \text{C} - \text{N} - \text{H}$ entstehen.

Auch der Vergleich der Konstitution der Cyansäure und der Rhodan-



wasserstoffsäure gibt zu denken. Beide entstehen aus den Abkömmlingen derselben Cyanwasserstoffsäure durch einfache Anlagerung, das eine Mal von Schwefel, das andere Mal von Sauerstoff, und sollen doch nach den jetzigen Anschauungen so verschiedene Konstitution haben.

Wenn man die große Menge der Forschungen über die Konstitution der Cyanverbindungen überhaupt übersieht, so kann man sich dem Eindruck nicht verschließen, daß hier noch manches unklar und gezwungen ist. Die Akten über dies so interessante Thema dürften wohl noch nicht geschlossen sein, so oft sie auch schon seit den ersten Zeiten der wissenschaftlichen Chemie wieder hervorgeholt und durch neue Tatsachen bereichert sind.

Einfache Cyanide.

Cyan, Dicyan $(\text{CN})_2$ nach *Gay-Lussac*¹ farbloses Gas, von mandelartigem aber stechendem Geruch, verflüssigt sich bei -25° , erstarrt bei -34° zu einer strahlig krystallinischen Masse. Es bildet sich bei Erhitzen von Quecksilbercyanid (*Gay-Lussac*)



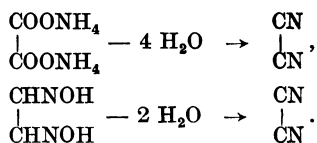
Durch direkte Vereinigung von Stickstoff und Kohlenstoff, z. B. im elektrischen Lichtbogen, bildet es sich nach *Berthelot*² nicht, wofern der Kohlenstoff völlig rein ist, was von *Wallis*³ bestätigt wird. Cyan wird sogar umgekehrt im Lichtbogen völlig zerstört (*Berthelot*).

¹ Ann. chim. phys. **77**, 128; **95**, 136.

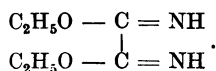
² Compt. rend. **144**, 354.

³ Liebigs Ann. **345**, 353.

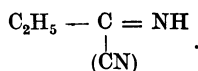
Cyan wird aus Ammoniumoxalat oder Glyoxim durch Entziehung der Elemente des Wassers erhalten:



Umgekehrt geht Cyan durch Aufnahme von Wasser wieder in Oxamid über, so nach *Schmidt* und *Glutz*¹, bei Einwirkung wässriger Salzsäure. Bei Einwirkung alkoholischer Salzsäure bildet sich nach *Pinner* und *Klein*² Oximidoäthyläther:



Als Zwischenprodukt entsteht nach *Nef*³ Cyanimidoameisensäureäther:



Durch Wasserstoffaufnahme geht Cyan in Äthylendiamin über: $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$.

Paracyan, $(\text{CN})_3$ oder $(\text{CN})_6$. Entsteht durch Erhitzen von Cyan auf nicht zu hohe Temperatur. Dunkelbraunes Pulver, in Wasser nicht löslich. Konstitution unbekannt.

Cyanwasserstoff (Blausäure) CNH. (*Scheele* 1782.) In Form von Glukosiden im Pflanzenreich sehr verbreitet, z. B. als Amygdalin in den bitteren Mandeln, in den Kirschkernen usw.

Wasserhelle Flüssigkeit, K. 26,5°, bei -15° fest werdend, leicht in Wasser, Alkohol und Äther löslich, äußerst giftig. Sehr flüchtig und leicht brennbar.

Entsteht durch Vereinigung von C, H und N im elektrischen Flammenbogen⁴, doch nicht direkt, sondern durch Einwirkung von Stickstoff auf zuerst gebildetes Acetylen. Letztere Bildungsweise wurde zuerst von *Berthelot*⁵ beobachtet



*Berthelot*⁶ und *Boillot*⁷ haben übrigens auch im Gegensatz zu *Vorländer* (s. o.) die Vereinigung von Dicyan und Wasserstoff durch den elektrischen Funken oder dunkle elektrische Entladung festgestellt. Vielleicht ist der Widerspruch so aufzuklären, daß bei diesen Reaktionen das Cyan zuerst wieder zu Kohlenstoff und Stickstoff zerfällt (s. o. *Berthelot*) und nun unter intermediärer Bildung von Acetylen wieder Blausäure entsteht.

¹ Jahresber. 1868, 300.

² Berl. Ber. 11, 1475.

³ Liebigs Ann. 287, 265ff.

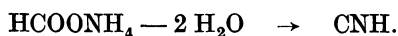
⁴ *Vorländer*, Berl. Ber. 44, 2475.

⁵ Compt. rend. 67, 1141.

⁶ Compt. rend. 89, 2.

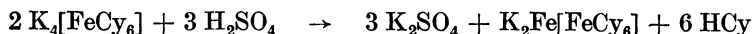
⁷ Compt. rend. 76, 1132.

Theoretisch interessant ist die Bildung von Blausäure aus Ammoniumformiat durch Entziehung der Elemente des Wassers



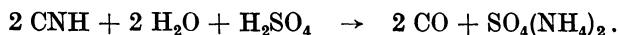
Andere technisch interessante Bildungsweisen der Blausäure besprechen wir bei den technischen Darstellungsweisen von Cyaniden.

Die wässrige Blausäure wurde zuerst von *Scheele* 1782¹ durch Destillation von rohem Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure



erhalten, eine Methode, nach welcher man auch heute noch wässrige Blausäure herzustellen pflegt, da das Blutlaugensalz das gangbarste Cyansalz ist. Man kann natürlich aus jedem beliebigen einfachen oder komplexen Cyanid durch Einwirkung von Mineralsäuren die wässrige Blausäure gewinnen.

Wasserfreie Blausäure durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Cyanide zu gewinnen, ist nicht möglich, da hierbei völlige Zerstörung des Cyanrestes unter Bildung von Kohlenoxyd und Ammonsulfat stattfindet



Man kann wasserfreie Blausäure aus Quecksilbercyanid und Salzsäure oder Schwefelwasserstoff, oder einfacher aus der wässrigen Säure durch Entziehung des Wassers mit Chlorcalcium und Abdestillieren erhalten. Bei der großen Flüchtigkeit und enormen Giftigkeit wasserfreier Blausäure ist natürlich große Vorsicht geboten. Übrigens ist auch eine verdünnte Lösung immer gefährlich, da die Blausäure sehr leicht aus derselben auch bei gewöhnlicher Temperatur entweicht.

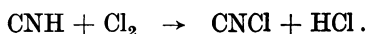
Konzentrierte Säuren zersetzen sich rasch unter Bildung brauner Substanzen, der sog. Azulmsäure, wobei unter Umständen starke Wärmeentwicklung stattfindet, die bei Aufbewahrung in geschlossenen Gefäßen zu Explosionen führen kann. Verdünntere Säuren sind beständiger. Ein Zusatz von ein wenig Mineralsäure hält die Zersetzung hintan. Dieselbe dürfte wohl meist auf Anwesenheit geringer Mengen von Salzen, speziell von Cyanammonium zurückzuführen sein. Ganz reine Säure soll beständig sein (*Gautier*), falls nicht die Haltbarkeit dieser „reinen“ Säure auf Anwesenheit geringer Spuren von Ameisensäure zurückzuführen ist. Ist die Zersetzung der Blausäure aber einmal eingeleitet, so geht sie rasch weiter, da sich dabei immer wieder Ammoniak bildet.

Ähnliche Zersetzungsprodukte erhält man, wenn man in Lösungen von Cyanalkalisalzen oder besser noch von Cyanerdalkalisalzen überschüssige Blausäure einleitet. Man hat dann eben auch freie Blausäure in Gegenwart von Cyaniden.

Wenn man daher aus Blausäure und Kali- oder Natronlauge die entsprechenden Cyanide in Lösung herstellen will, vermeide man einen Überschuß von Blausäure.

¹ *Opuscula* 2, 148.

Mit Halogenen setzt sich der Cyanwasserstoff um zu Cyanhaloiden und Halogenwasserstoff, z. B.



Bei Einwirkung von HCl auf wasserfreie Blausäure entsteht eine Verbindung von der Bruttoformel $2\text{HCN} \cdot 3\text{HCl}$.

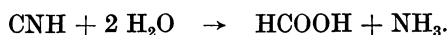
Nef¹ faßt dieselbe als Derivate des Imidoformylcyanids (I) auf, *Gattermann* und *Schnitzspohn*²



als salzsaures Dichlormethylformamidin (II).

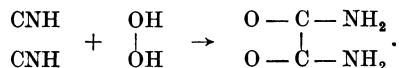
Die Verbindung liefert beim Zerfall Ameisensäure, Ammoniak und Formamidin, $\text{HC} \begin{array}{l} \swarrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$.

Bei Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren oder Alkalien nimmt die Blausäure die Elemente des Wassers auf, sie wird „verseift“ zu Ameisensäure und Ammoniak



Über die Einwirkung nascierenden Wasserstoffs sprachen wir schon bei dem Kapitel „Konstitution“.

Durch Wasserstoffsuperoxyd wird Blausäure in Oxamid verwandelt.



Blausäure ist bekanntlich ein sehr starkes Gift, wenn sie auf irgend eine Weise ins Blut gerät. Worauf die Giftwirkung zurückzuführen ist, darüber ist man noch nicht einig. Die seither herrschende Ansicht, daß CNH sich an das Hämoglobin anlagere und dasselbe zur Aufnahme von Sauerstoff untauglich mache, hat sich nicht als stichhaltig erwiesen.

Die Giftwirkung äußert sich zuerst in der Lähmung der Extremitäten, dann der Atmungsorgane, bzw. der die Atmung bedingenden Muskeln, und schließlich des Herzens. Man muß deswegen bei den Betroffenen zuerst die Atmung anregen, durch Begießen des Rückens mit kaltem Wasser, durch intensive Bewegung, ev. durch Sauerstoffzufuhr und künstliche Atmung. Hat der Kranke erst einmal wieder ordentlich geatmet, so ist die Gefahr meist vorbei, die Blausäure wird langsam wieder ausgeatmet. Daneben gibt man, wenn nötig, für die Herztätigkeit anregende Mittel, Injektionen von Äther, Coffein usw.

Als Gegengift, besonders für die Fälle, wo die Vergiftung durch den Magen erfolgt ist, werden Natriumthiosulfat und Natriumhyposulfit empfohlen. Die früher vorgeschlagenen Injektionen von Wasserstoffsuperoxyd sind wirkungslos und geradezu schädlich. Die klassische Mischung von Eisenvitriol, Soda und Magnesia wirkt im allgemeinen als Brechmittel. Die chemische

¹ Liebigs Ann. 287, 265.

² Berl. Ber. 31, 1770.

Einwirkung ist graue Theorie, denn auf die Blausäure, die schon in das Blut übergegangen ist, können die Mittel nicht mehr einwirken. Am besten ist, den Magen so rasch wie möglich durch Brechmittel zu entleeren und im übrigen wie oben zu verfahren. Vergiftungen durch den Magen sind viel heimtückischer und unberechenbarer, die Vergiftung durch Einatmung wirkt viel plötzlicher, aber der Verunglückte erholt sich, wenn die Dosis nicht zu groß war und rechtzeitig eingegriffen wird, meist sehr rasch und ohne besondere üble Nachwirkungen.

Cyan ammonium, $\text{CN} \cdot \text{NH}_4$. Krystallisiert in farblosen Würfeln, leicht löslich in Wasser, verflüchtigt sich bei 36° , wobei es in Blausäure und Ammoniak zerfällt.

Kann aus Blausäure und Ammoniak oder durch doppelte Umsetzung von Ammoniak und Cyanalzen erhalten werden.

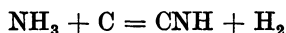
Theoretisch interessant ist die Bildung aus Chloroform und Ammoniak



sowie aus Ammoniak bei Überleiten über glühende Kohle.



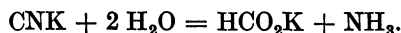
Doch ist letztere Reaktion wohl besser in dem Sinne



aufzufassen. Wir kommen darauf zurück bei Betrachtung der technischen Darstellung von Cyanverbindungen.

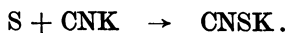
Cyan kalium, CNK. Krystallisiert in farblosen Würfeln oder Oktaedern. Leicht löslich in Wasser, mehr in heißem, wie in kaltem, fast unlöslich in Alkohol. Bei Rotglut und Abschluß der Luft beständig, oxydiert es sich bei Luftzutritt oder Einwirkung von gelinden Oxydationsmitteln zu cyansaurem Kali. Es ist überhaupt bei höherer Temperatur ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel.

In wässriger Lösung zersetzt es sich bei Erhitzen unter Bildung von Ammoniak und ameisensaurem Kalium:



Durch Kaliumpermanganat¹ oder unterchlorigsaure Salze wird es auch in wässriger Lösung zu Cyanat oxydiert. Der Sauerstoff der Luft wirkt auf kalte wie heiße Lösungen kaum ein.

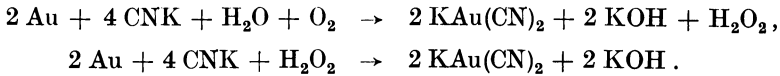
Schwefel reagiert auf geschmolzenes Cyankalium wie auf seine wässrige Lösung unter Bildung von Rhodankalium



Für die Technik besonders wichtig ist die Eigenschaft des Cyankaliums (wie auch des Cyannatriums), Metalle vor allem die edlen Metalle Platin, Gold, Silber, dann auch Kupfer, Nickel usw., unter Bildung von komplexen Salzen aufzulösen.

¹ Volhard, Liebigs Ann. 259, 378.

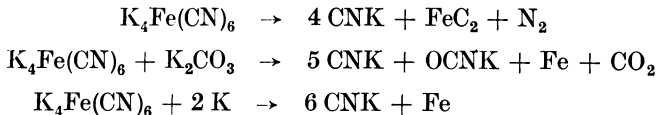
*Bodländer*¹ gibt dafür beim Gold folgende Reaktionsgleichung:



Von diesem Verhalten macht man Gebrauch bei der Extraktion der Edelmetalle aus gewissen Erzen, besonders des Goldes aus Goldsanden Transvaals, und bei der Herstellung sog. galvanischer Metallüberzüge.

Wir kommen darauf zurück.

Mit der Herstellung von Cyankalium (und Cyannatrium) werden wir uns im speziellen Teil zu beschäftigen haben, es möge hier nur erwähnt sein, daß Alkalimetalle und in vielen Fällen auch Alkalihydroxyde oder Carbonate bei Erhitzen mit stickstoffhaltigen organischen Verbindungen Cyankalium, bzw. -natrium bilden, und daß es zuerst, auch technisch durch Glühen von Ferrocyanalium erhalten wurde, mit oder ohne Zusatz von Kaliumcarbonat oder von Alkalimetall



Bezüglich der Giftwirkung gleicht es der Blausäure, wenn es in den Magen gelangt, wo durch die Magensäure eben Blausäure daraus frei gemacht wird. In die Blutbahn gebracht, in offenen Wunden beispielsweise, wirkt es nicht giftig, in kleineren Mengen jedenfalls nicht. Das Arbeiten mit Cyankalium ist deswegen durchaus nicht so furchtbar gefährlich, wie man sich gern vorstellt. Vorsicht und Sauberkeit sind im technischen Betriebe natürlich nötig.

Cyannatrium, CNNa, und wasserhaltig, CNNa, 2 H₂O, ist noch leichter in Wasser löslich wie das Kalisalz. Das krystallwasserhaltige Salz ist über 30° nicht beständig, aus wärmeren Lösungen krystallisiert daher bei genügender Konzentration wasserfreies Salz aus.

Im übrigen gleicht es in seinem chemischen Verhalten völlig dem Kaliumsalz, nur dürfte seine wässrige Lösung leichter zersetzlich sein, als die des Kalisalzes.

Cyancaesium, [CN]₂Ca. Krystallisiert nach *Schulz*² in Würfeln; in Wasser sehr leicht löslich.

Soll erhalten sein durch Glühen von Calciummagnesiumeisencyanür und Auslaugen mit Wasser. Es ist im übrigen wenig über dieses Salz bekannt geworden, doch bildet es sich ohne Zweifel auch bei Einwirkung von Blausäure auf Kalkmilch. Die verschiedentlich vorkommenden Angaben über die außerordentliche Zersetzlichkeit der Lösung sind mit Vorsicht aufzunehmen.

Beim Glühen zersetzt es sich unter Bildung von Calciumcyanamid, doch scheint diese Umsetzung durch Gegenwart von Ca(OH)₂ bedingt zu sein:



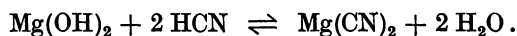
¹ Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, 583.

² Jahresber. 1856, 436.

Cyanbarium, $(\text{CN})_2\text{Ba}$ und $(\text{CN})_2\text{Ba}$, $2 \text{H}_2\text{O}$. Leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol.

Erhalten durch Glühen von Bariumeisencyanür, durch Einwirkung von Stickstoff auf ein Gemisch von Bariumoxyd und Kohle (*Marguerite* und *Sourdeval*) oder auf Bariumcarbid (*Frank* und *Caro*)¹. Auch aus Bariumnitrid durch Erhitzen im Kohlenoxydstrome².

Cyanmagnesium und Cyanaluminium scheinen bisher in fester Form nicht isoliert zu sein. Die Lösungen dieser beiden Salze, welche entweder aus anderen Cyaniden durch doppelte Umsetzung, oder durch Einleiten von blausäurehaltigen Gasen in wässrige Suspensionen von Magnesiumhydroxyd oder Aluminiumhydroxyd erhalten werden können, geben beim Kochen wieder Blausäure ab unter Rückbildung der Hydroxyde (*Feld*, siehe unten S. 161).



Cyanzink, $(\text{CN})_2\text{Zn}$. Ist ein in Wasser und verdünnten organischen Säuren unlösliches weißes Pulver. Man stellt es am bequemsten dar durch Einleiten von Blausäure in eine Lösung von essigsauerm Zink. Gibt mit Alkalicyaniden Doppelsalze der Formel $\text{Zn}(\text{CN}) \cdot \text{M}_2$, welche aus wässriger Lösung gut krystallisieren.

Cyanblei, $(\text{CN})_2\text{Pb}$. Aus essigsauerm Blei und Blausäure in wässriger Lösung gefällt, ist ein weißer durch Säuren leicht zersetzlicher, in Cyankaliumlösung nicht löslicher Körper. Bei gleichzeitigem Zusatz von Ammoniak fällt basisches Cyanblei: $\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{CN})_2$ oder $\text{Pb}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{PbO}$.

Cyankupfer, $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$. Nur das der Oxydulreihe angehörige Salz ist beständig. Es entsteht durch Fällung von Cuprosalzlösungen, bzw. von mit SO_2 versetzten Cuprisalzlösungen, mit Cyankalium. — Weißes, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Pulver, löslich in Cyankalium unter Doppelsalzbildung. Cyankupfer und Cyankalium treten in verschiedenen Verhältnissen zu Doppelsalzen zusammen. Auch Cupricyanid $\text{Cu}(\text{CN})_2$, welches als solches nicht beständig ist, verbindet sich mit Cuprocyanid zu einem beständigen Doppelsalze $(\text{CN})_2\text{Cu} \cdot (\text{CN})_2\text{Cu}_2$.

Cyanquecksilber, $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Existiert nur in der Mercurisalzreihe. Farblose, quadratische Säulen, in Wasser leicht löslich, in Alkohol schwer löslich. Kann erhalten werden durch Auflösen von Quecksilberoxyd in wässriger Blausäure. Bemerkenswert ist, daß die sonst in wässriger Lösung so beständigen Ferrocyanverbindungen durch Kochen mit Quecksilberoxyd zersetzt und in Quecksilbercyanid übergeführt werden unter Abspaltung von Eisenoxydulhydrat. Man macht von diesem Verhalten bei der Analyse von Ferrocyanverbindungen Gebrauch. Es existieren auch basische Verbindungen, sog. Quecksilberoxycyanide von der Zusammensetzung: $\text{HgO} \cdot 3 \text{Hg}(\text{CN})_2$ und $\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$.

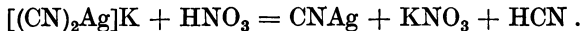
¹ Vortrag von *Erlwein* auf dem 3. Intern. Kongreß f. angew. Chemie, Berlin 1903, Bericht Bd. I, S. 646 ff.

² *Maquenne*, Bull. Soc. Chim. (3) 7, 366.

Mit den Cyaniden der Alkalien und alkalischen Erden bildet das Cyanquecksilber Doppelsalze von wechselnder Zusammensetzung.

Cyansilber, CNAg . Wird als weißer käsiger Niederschlag aus Silberlösungen durch Blausäure oder Lösungen von Cyanalkalien erhalten. Unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in Ammoniak. Löst sich auch in Lösungen von Cyankalium oder Cyannatrium unter Bildung von Doppelsalzen.

Kaliumsilbercyanid $[(\text{CN})_2\text{Ag}]\text{K}$ und Natriumsilbercyanid, $[(\text{CN})_2\text{Ag}]\text{Na}$ sind beständige, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Salze, welche durch Säuren unter Rückbildung von Cyansilber zerfallen:



Die diesen Doppelsalzen zugrunde liegende Silbercyanwasserstoffsäure konnte deswegen bisher nicht isoliert werden, doch erhielt *Guillemard*¹ ihren Äthylester $\text{Ag}(\text{CN})_2\text{C}_2\text{H}_5$ durch Zusammenschmelzen von Kaliumsilbercyanid mit ätherschwefelsaurem Kali (s. S. 23).

Die Silberdoppelsalze finden in der galvanischen Versilberung Verwendung, besonders das Kalisalz.

Cyngold, CNAu . Erhält man am besten durch Zersetzen des Kaliumgoldcyanürs $[(\text{CN})_2\text{Au}]\text{K}$ mit Mineralsäuren unter gelindem Erwärmen. Citronengelbes Krystallpulver, in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren unlöslich, löslich in Ammoniak und Cyankalium, bzw. -natrium.

Kaliumgoldcyanür, $[(\text{CN})_2\text{Au}]\text{K}$ und Natriumgoldcyanür, $[(\text{CN})_2\text{Au}]\text{Na}$. Entstehen durch Auflösen von Gold in Cyankalium- oder Cyannatriumlösung als gut krystallisierende farblose, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Salze. Ihre Bildungsgleichung gaben wir unter „Cyankalium“.

Es sind diese Doppelsalze, auf deren Bildung die Verwendung des Cyankaliums und -natriums für die Goldextraktion aus Erzen beruht. Sie werden durch den elektrischen Strom oder durch metallisches Zink unter Abscheidung von metallischem Gold zersetzt.

Die technisch unwichtigen Auricyanide erhält man aus Aurichloridlösung, und zwar durch Eintragen in Cyankaliumlösung zunächst das

Kaliumgoldcyanid, $[\text{Au}(\text{CN})_4]\text{K}$. Ein in großen Tafeln krystallisierendes, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliches Salz und durch Behandeln desselben mit Kieselfluorwasserstoffsäure, das

Goldcyanid, $[\text{Au}(\text{CN})_4]\text{H} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Eine in großen farblosen Blättern krystallisierende, in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche Verbindung, welche bei 50° schmilzt und dabei Wasser und Blausäure abgibt.

Cyannickel, $(\text{CN})_2\text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$. Wird aus Nickelacetat durch Blausäure gefällt. Apfelgrüner Niederschlag, in Lösung von Cyankalium löslich zu

Kaliumnickelcyanür $[\text{Ni}(\text{CN})_4]\text{K}_2$, rosarote, in Wasser lösliche Krystalle. Wird durch Säuren unter Abscheidung von Cyannickel zersetzt.

Das Salz findet Verwendung bei der galvanischen Vernickelung.

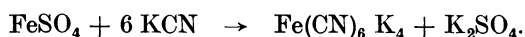
¹ Ann. chim. (8) 14, 311ff.

Vom Eisen sind die einfachen Cyanide nicht bekannt, dagegen zwei Reihen komplexer Salze, die

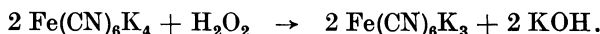
Ferrocyanide.

Ferrocyanverbindungen, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{R}_4$ oder $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 4 \text{RCN}$ und die **Ferricyanverbindungen** $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{R}_3$ oder $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3 \text{RCN}$.

Die ersteren entstehen durch Einwirkung von Blausäure oder löslichen Cyaniden auf Eisenoxydulhydrat oder Schwefeleisen bei Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Erden, bzw., wenn die Lösung eines Eisenoxydulsalzes mit überschüssigem Cyanalkali oder -erdalkali versetzt wird, z. B.



Die Ferricyanverbindungen entstehen aus den Ferrocyanverbindungen durch Oxydation (mit Chlor, Wasserstoffsperoxyd, Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd u. a. m.) unter Eliminierung eines Alkalimetallatoms, z. B.



Die Cyandoppelsalze des Eisens zeichnen sich vor den meisten anderen Cyandoppelsalzen durch ihre große Beständigkeit aus. Auch Säuren zersetzen sie erst bei energischer Einwirkung unter Bildung von Blausäure (siehe diese). In der Kälte scheiden Säuren aus den Eisendoppelsalzen die freie Ferrocyanwasserstoffsäure, $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{H}_4$ und, Ferricyanwasserstoffsäure, $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{H}_3$, aus. Daß Ferrocyanalkalisalze beim Erhitzen unter Bildung von Cyanalkalien zerfallen, wurde schon (unter „Cyanalkalium“) erwähnt. Es sind eine große Reihe einfacher und gemischter Doppelsalze bekannt, von denen besonders die Ferriferrocyanide, d. h. die Ferrisalze der Ferrocyanwasserstoffsäure, die Berliner Blaus ein besonderes technisches Interesse beanspruchen. Daneben besitzen sie ein historisches, da es die zuerst bekannt gewordenen Cyanverbindungen sind. Das Berlinerblau wurde 1704 von *Diesbach* in Berlin zufällig entdeckt, als er Eisenvitriol mit fixem Alkali (Pottasche, kohlen-saures Kali) versetzte, über welchem Tieröl destilliert war, welches also offenbar infolge der Einwirkung von kohlen-saurem Kali auf stickstoffhaltige Verbindungen Cyankalium enthielt.

Es seien im folgenden einige technisch wichtige Ferro- und Ferricyanverbindungen aufgeführt:

Ferrocyanammonium, $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]3 \text{H}_2\text{O}$. Weißliche Krystalle, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Ferrocyankalium, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3 \text{H}_2\text{O}$, auch gelbes Blutlaugensalz genannt, krystallisiert bei langsamem Erkalten seiner Lösung in großen abgestumpften Säulen oder bei gestörter Krystallisation in kleinen flachen Nadeln. Löslich in 4 Teilen kalten und 2 Teilen heißen Wassers, unlöslich in Alkohol.

Ferrocyanatrium, $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 12 \text{H}_2\text{O}$, bildet prismatische Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Beide Salze bilden wichtige Handelsprodukte und dienen zur Herstellung der verschiedenen Berliner- und Pariserblau als solcher oder zur Erzeugung derselben in der pflanzlichen oder tierischen Faser, besonders in der Seidenfärberei.

Ferrocyan calcium, $\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 12 \text{H}_2\text{O}$. Gelbliche Prismen, in Wasser sehr leicht löslich. Bildet sich beim Behandeln von Ferrocyanisen mit Kalkmilch, eine Umsetzung, von der beim Aufschließen der sog. Gasreinigungsmassen Gebrauch gemacht wird.

Ferrocyan kalium calcium, $\text{K}_2[\text{CaFe}(\text{CN})_6]$. Ist ein krystallinisches, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver und dient zur Trennung von Ferrocyan-salzen von anderen Salzen in technischen Rohlaugen.

Ferrocyan zink, $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Ist ein sehr schwer lösliches, durch verdünnte Mineralsäuren nicht verändertes Salz. Durch Fällung von Ferrocyaniden mit Zinksulfat erhält man nicht das reine Zinksalz, sondern gemischte Salze von nicht ganz konstanter Zusammensetzung, die ungefähr der Formel $3 \text{ZnFe}(\text{CN})_6, \text{Me}'_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ entsprechen (siehe Analyse der Ferrocyanide, S. 241).

Gleiches gilt vom Ferrocyan kupfer, $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Die Schwerlöslichkeit der Zink- und Kupferferrocyanide benutzt man zur titrimetrischen Bestimmung von Ferrocyaniden, worauf wir später zurückkommen.

Ferricyan kalium, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, rotes Blutlaugensalz, entsteht aus dem gelben durch Oxydation und wird technisch durch Einwirkung von Chlor auf gelbes Blutlaugensalz gewonnen oder mit Hilfe des elektrischen Stromes.

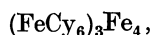
Es findet wie das Ferro-Salz Anwendung in der Färberei und Zeugdruck, sowie für Lichtpaus- und Kopierverfahren.

Die übrigen Ferricyanverbindungen besitzen kein besonderes technisches Interesse.

Ferrocyanisenverbindungen, Berlinerblau.

Durch Fällung von Ferrocyan kalium mit Eisenoxydsalzlösungen, oder von Ferricyan kalium mit Eisenoxydulsalzlösungen entstehen die bekannten blauen Niederschläge, die man als Berlinerblau, Turnbullblau, Preußischblau, Pariserblau usw. bezeichnet.

Man glaubte früher, daß die aus Ferricyan kalium oder Ferrocyan kalium erhaltenen Blaus verschieden konstituiert seien und im ersten Fall als Ferrisalze der Ferricyanwasserstoffsäure, im zweiten Fall als Ferrisalze der Ferrocyanwasserstoffsäure zu betrachten seien. Nach neueren Untersuchungen¹ ist dies jedoch nicht der Fall, sondern es entstehen stets Verbindungen vom Typus



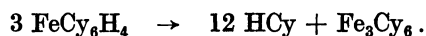
d. h. Ferrisalze der Ferrocyanwasserstoffsäure. Das reine $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$ entsteht bei Vermischen von Lösungen reiner Ferrocyanwasserstoffsäure mit Eisen-

¹ Vgl. Müller u. Stanisch, Journ. f. prakt. Chemie, N. F. 79, 81.

chlorid, der Niederschlag enthält aber stets Wasser, welches ohne Zersetzung sich nicht entfernen läßt. Die beim Vermischen von Ferrocyankalium mit Eisensalzlösungen entstehenden Niederschläge, auch die mit reinen Eisenoxydulsalzlösungen entstehenden weißen Niederschläge sind stets kalihaltig. Und zwar wird das Kali nicht, wie man früher glaubte, nur durch Adsorption festgehalten, sondern es ist chemisch gebunden, d. h. die entstandenen Blaus sind Eisen-Kaliumdoppelsalze der Ferrocyanwasserstoffsäure wechselnder Zusammensetzung. Außerdem enthalten auch diese Blaus Konstitutionswasser.

Zu dieser Klasse von Doppelsalzen gehört auch das lösliche Berlinerblau, $K_2Fe_2 \cdot (FeCy_6)_2$. Dasselbe ist in reinem Wasser mit tiefblauer Farbe löslich, wird aber durch geringe Mengen von Salzen aus seiner Lösung ausgefällt. Bei gewöhnlicher Temperatur läßt es sich unzersetzt trocknen, auf 100° erhitzt wird es in Wasser unlöslich.

Beim Vermischen von Ferrocyankalium mit reinem Ferrosulfat entsteht bei Ausschluß der Luft eine rein weiße, unlösliche Verbindung vom Typus $FeCy_6Fe_2$. Rein wird dieselbe erhalten durch Erhitzen von Ferrocyanwasserstoffsäure



Durch Oxydation geht diese weiße Verbindung, das sog. Berlinerweiß, in Berlinerblau über.

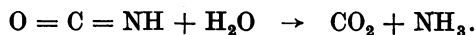
Über die wahre Zusammensetzung der verschieden nuancierten Berlinerblaus herrscht noch wenig Klarheit, und die darüber gemachten Angaben widersprechen sich vielfach.

Was ihr Verhalten anlangt, so sind die Blaus gegen Säuren in verdünnter Lösung und in der Kälte beständig. Alkalien und Erdalkalien zersetzen es leicht unter Abscheidung von Eisenoxyd und löslichen Ferrocyanosalzen.

Ebenso wie Kalium, können auch Natrium, Ammonium, Calcium, Barium blaue Doppelsalze mit Ferrocyanferrisalzen geben.

Cyansäure, Cyanate und Cyanamid.

Die Cyansäure, aus den Salzen in Lösung freigemacht, ist schon über 0° sehr unbeständig und zerfällt alsbald durch Wasseraufnahme in Ammoniak und Kohlensäure.



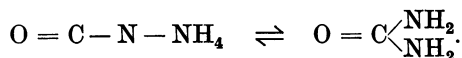
Um die freie Cyansäure zu erhalten, muß man von der ihr polymeren Cyanursäure $C_3O_3N_3H_3$ ausgehen, einer Substanz, die durch Erhitzen von Harnsäure und Säurederivaten des Harnstoffs und verwandten, in ihrer Struktur noch wenig aufgeklärten Verbindungen erhalten wird.

Die Cyanursäure zerfällt bei trockner Destillation und gibt dabei Cyansäure ab, deren Dämpfe in einer Kältemischung kondensiert werden. Sie bildet eine leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem, stark zu Tränen reizenden, an Eisessig erinnernden Geruch. Auf der Haut verursacht sie sehr schmerzhaft Brandwunden. Bei 0° zersetzt sie sich langsam, bei

höherer Temperatur explosionsartig unter Zurücklassung einer weißen, geruchlosen Masse, des Cyamelids.

Über die Konstitution dieser Verbindung, sowie der Cyanursäure, des Melamins, Ammelins usw. herrscht noch ziemliches Dunkel trotz eingehenden Studiums der bedeutendsten Chemiker wie *Berzelius*, *Liebig* und *Wöhler*.

Ammoniumcyanat, $O = C - N - NH_4$. Wird erhalten durch Umsetzung von cyansaurem Kalium mit Ammoniumsulfat. Spröde weiße Masse, leicht löslich in Wasser. Lagert sich beim Verdunsten der wässerigen Lösung oder bei Erhitzen des trockenen Salzes auf etwa 80° in Harnstoff um¹

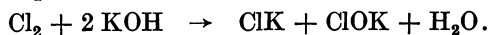
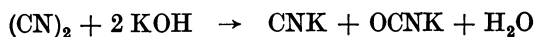


Beim Erhitzen im Vakuum verwandelt sich der Harnstoff wieder in cyansaures Ammonium, welches sublimiert².

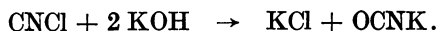
Metallsalze der Cyansäure, Cyanate.

Sie entstehen durch Oxydation von Cyaniden beim Schmelzen unter Luftzutritt oder Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Bleioxyd oder Braunstein, auch durch Oxydation in wässriger Lösung mit Kaliumpermanganat, ferner durch Elektrolyse von Cyaniden und durch Erhitzen von Rhodansalzen mit Bleioxyd, wobei Schwefel gegen Sauerstoff ausgetauscht wird.

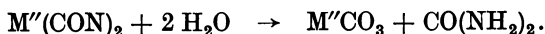
Interessant ist die Bildung aus Cyangas, besser gesagt Dicyan, bei Einleiten desselben in Kalilauge. Es bildet sich daneben Cyanid, ebenso wie bei Einleiten von Chlor in Kalilauge Chlorid neben Hypochlorit entsteht.



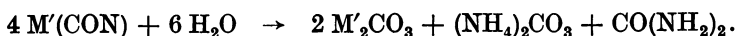
Aus Chlorcyan und Kalilauge entsteht Cyanat neben Chlorid



Wir erwähnten schon, daß Cyanate beim Kochen ihrer wässrigen Lösung Kohlensäure und Ammoniak geben. Nach *Orme* und *Irving Masson*³ verläuft die Zersetzung bei verschiedenen Cyanaten auch verschieden. Cyanate von Metallen, deren Carbonate unlöslich sind, zersetzen sich unter Bildung von Carbonat und Harnstoff



Alkalicyanate dagegen geben Alkalicarbonat, Ammoncarbonat und Harnstoff



Sehr interessant ist das Verhalten der wasserfreien Cyanate beim Erhitzen.

¹ *Wöhler*. Poggend. Ann. **12**, 253.

² Journ. f. prakt. Chemie **87**, 258.

³ Zeitschr. f. phys. Chemie II, Arrhenius-Festband S. 290; Chem. Centralbl. 1910, I, 1350.

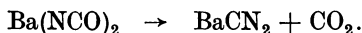
Alkalicyanate können für sich auf schwache Rotglut erhitzt werden, ohne eine nennenswerte Zersetzung zu erleiden¹. Bei höherer Temperatur sollen sie nach *Pfleger*² unter Bildung von Dikaliumcyanamid zerfallen



Nach *Drechsel*³ findet diese Zersetzung nur bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd statt.



Leichter noch gehen nach *Drechsel* die cyansauren Salze der Erdalkalien in Cyanamidsalze über



Kaliumcyanat, OCNK. Kleine Blättchen und Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Die wässrige Lösung zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich zu Ammoniak, Harnstoff und Kaliumcarbonat.

Silbercyanat, OCNAg. Fällt beim Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Silber und cyansaurem Kali als weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Löslich ist es in Ammoniak. Verdünnte Salpetersäure zersetzt es; es geht in Lösung unter Bildung von salpetersaurem Silber und salpetersaurem Ammoniak.

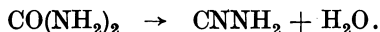
Als Abkömmlinge der Cyansäure sind auch zu betrachten die Cyanhaloide (Cyanchlorid, -bromid, -jodid, -fluorid) und das Cyanamid.

Chlorcyan, CNCl. Bildet sich nach *Berthollet*⁴ bei Einwirkung von Chlor auf Blausäure, auf Cyanquecksilber, Cyankalium usw.

Farbloses Gas von zu Tränen reizendem Geruch, in Wasser und noch leichter in Alkohol löslich. Sehr giftig.

Bromcyan und Jodcyan entstehen auf analoge Weise.

Cyanamid, CN · NH₂. Entsteht außer der früher erwähnten Bildungsweise (Einwirkung von Chlorcyan auf Ammoniak) auch bei Einwirkung von Natrium auf Harnstoff⁵ und von Thionylchlorid auf Harnstoff⁶, beidesmal durch Entziehung der Elemente des Wassers



Farblose Krystalle, F · 41°, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, mit Wasserdämpfen flüchtig.

Beim Erhitzen wandelt es sich in Dicyandiamid (Cyanguanidin) um, ebenso beim Eindampfen der mit Ammoniak versetzten Lösung⁷.

¹ *Drechsel*, Journ. f. prakt. Chemie (2) 16, 203.

² Vortrag von *Rößler* auf dem 3. Intern. Kongreß f. angew. Chemie, Berlin 1903.

³ Journ. f. prakt. Chemie (2) 21, 77.

⁴ Ann. chim. phys. 1, 35.

⁵ *Fenton*, Journ. Chem. Soc. 41, 262.

⁶ *Mourev*, Bull. Soc. Chim. (3) 11, 1069.

⁷ *Haag*, Liebigs Ann. 122, 22.

Durch verdünnte Mineralsäuren wird es nach *Baumann*¹ in Harnstoff verwandelt



Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium geht es in Thioharnstoff über:

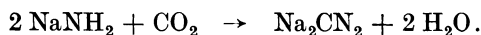


Das Cyanamid hat schwach saure Eigenschaften. Mit Basen gibt es zwei Reihen von Salzen: Mono- und Dimetallcyanamide. In wässriger Lösung sind von den Alkali- und Erdalkaliverbindungen nur die Monoverbindungen beständig, die Dinatrium- usw. cyanamide zerfallen gemäß der Gleichung

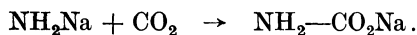


Mononatriumcyanamid, NaHCN_2 . Erhält man am besten beim Vermischen von Natriumalkoholatlösung mit einer alkoholischen Lösung von Cyanamid. Leicht löslich in Wasser, zieht aus der Luft Kohlensäure an unter Bildung von cyanamidkohlsaurem Natron: $\text{CN} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{Na}$. Beim Erhitzen zerfällt es in Cyannatrium, Ammoniak und Stickstoff.

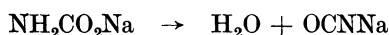
Dinatriumcyanamid, Na_2CN_2 . Über die Bildung von Dialkali- cyanamid durch Erhitzen von cyansaurem Alkali für sich oder mit Alkali- hydroxyd sprachen wir schon oben. Das Dinatriumcyanamid wurde zuerst dargestellt von *Beilstein* und *Geuther*² durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumamid:



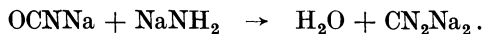
Nach *Drechsel* entsteht dabei zunächst carbaminsaures Natron:



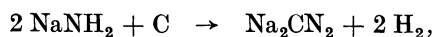
Aus diesem cyansaures Natron:



und durch Einwirkung von Natriumamid auf dies letzte entsteht Dinatrium- cyanamid:



Ferner bildet sich die Verbindung auch bei gemäßigter Einwirkung von Natriumamid auf Kohle oder auf Cyannatrium:



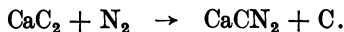
bzw. von Ammoniak auf Natrium bei Gegenwart von Kohle.

Monocalciumcyanamid, $\text{Ca}(\text{NH} \cdot \text{CN})_2$. Entsteht durch Auflösen von Cyanamid in Kalkmilch, oder Zersetzen des gewöhnlichen Calciumcyan- amids mit Wasser und bildet ein in Wasser leicht lösliches Salz.

¹ Berl. Ber. 6, 1376.

² Liebigs Ann. 108, 93.

Calciumcyanamid, CaCN_2 . Entsteht bei Erhitzen von carbaminsaurem oder cyansaurem Calcium, wie wir oben (S. 40) sahen, außerdem bei Leiten von Stickstoff über hoch erhitztes Calciumcarbid unter Abscheidung von Kohle



Es ist dies der sog. Kalkstickstoff oder Stickstoffkalk, welcher Gegenstand einer mächtigen Industrie geworden ist. Er dient als Stickstoffdünger oder als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Ammoniak und verschiedenen organischen Stickstoffverbindungen.

Von den Schwermetallverbindungen des Cyanamids sind nur die dem Typus $\text{Me}'_2\text{CN}_2$ entsprechenden bekannt. Sie sind, im Gegensatz zu den Alkali- und Erdalkaliverbindungen, auch bei Gegenwart von Wasser beständig.

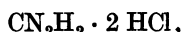
HgCN_2 . Weißer Niederschlag, löslich in verdünnter Salzsäure.

PbCN_2 . Gelber Niederschlag, löslich in verdünnten Säuren.

CuCN_2 . Braunschwarzer Niederschlag.

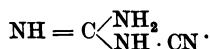
Ag_2CN_2 . Hochgelber Niederschlag, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure, unlöslich in verdünntem Ammoniak.

Das Cyanamid kann auch als Base fungieren. Bei Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung entsteht die Verbindung



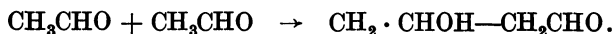
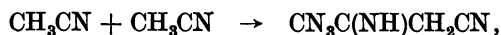
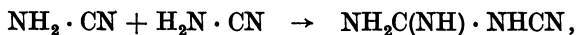
ein in Wasser leicht lösliches Pulver.

Dicyandiamid, $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$. Wie wir oben sahen, entsteht es aus Cyanamid beim Erhitzen für sich oder mit Wasser bei Gegenwart von Alkalien. Es ist nach *Bamberger* und *Seeberger*¹ als Cyanguanidin aufzufassen:



Bei Reduktion mit Salzsäure wird es in Guanidin und Methylamin gespalten, wobei letzteres als sekundäres Reduktionsprodukt der zuerst abgespaltenen Blausäure zu betrachten ist.

Auch die Bildung des Dicyandiamids aus Cyanamid ist sehr gut mit der Auffassung als Cyanguanidin in Einklang zu bringen. Es ist dann eine ähnliche Kondensation wie die des Methylcyanids oder die bekannte Aldolkondensation des Acetons:



Rhodaanverbindungen.

Entdeckt wurden die Rhodaanverbindungen durch *Winterl* bei der Darstellung von Blutlaugensalz aus Blut und kohlen-saurem Kali. Als er die erhaltene Schmelze mit Alkohol auszog, bekam er ein Salz, dessen Lösung zu seiner Überraschung mit Eisenchlorid nicht eine blaue, sondern eine intensiv

¹ Berl. Ber. 26, 1383 (1893).

rote Färbung gab, was *Rink*¹ bestätigte. *Porret*² stellte Rhodankalium aus Berlinerblau durch Kochen mit einer Schwefelkaliumlösung dar und ermittelte die Zusammensetzung der demselben zugrunde liegenden Rhodanwasserstoffsäure als aus Blausäure + Schwefel bestehend. *Berzelius* bestätigte die Resultate *Porrets* und nannte die Säure Rhodanwasserstoffsäure, entsprechend ihrer Eigenschaft, mit Eisenoxydsalzen eine rote Färbung zu geben, *Liebig* benannte sie Sulfocycansäure nach Analogie mit der Ferrocyanwasserstoffsäure.

Wie wir sahen, besteht in den Rhodanverbindungen die wahre Cyangruppe, verbunden mit der SH-Gruppe. Durch Austausch des Wasserstoffs derselben gegen Metalle entstehen die Rhodanate oder Sulfocyanate.

Von der isomeren Verbindung, $S = C = N - H$, sind nur organische Derivate, die Senföle, bekannt.

Rhodanwasserstoff $N \equiv C - S - H$. Wird aus seinen Salzen durch Mineralsäuren frei gemacht. In wässriger Lösung erhält man die Säure, wenn man eine Lösung von Rhodankalium mit Schwefelsäure oder besser mit Phosphorsäure destilliert. Ein Überschuß von Schwefelsäure zerstört sie, Phosphorsäure nicht. Oder man zerlegt Rhodansalze der Schwermetalle mit Schwefelwasserstoff. Die verdünnte Lösung der Säure ist einigermaßen beständig, mit Wasserdämpfen geht ein Teil über, ein anderer zerfällt in Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff.

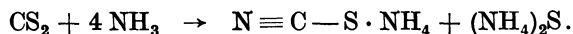
Die wasserfreie Säure kann nach *Klason*³ aus der verdünnten, durch Destillation im Vakuum und Trocknen der Dämpfe über Chlorcalcium erhalten werden, oder nach *Wöhler*⁴ durch Erhitzen des trockenen Quecksilberoxydulsalzes im H_2S - oder HCl -Strome. Sie hat einen scharfen Geruch, ist eine sehr flüchtige, wasserhelle Flüssigkeit, die bei niedriger Temperatur erstarrt. Nur in Kältemischungen beständig, zersetzt sie sich in höherer Temperatur sofort in Persulfocycansäure und Cyanwasserstoffsäure.

Die Salze der Rhodanwasserstoffsäure entstehen leicht aus den Cyaniden durch direkte Anlagerung von Schwefel oder Einwirkung von Substanzen, welche leicht Schwefel abgeben, sowohl beim Zusammenschmelzen als in wässriger Lösung, außerdem durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Ammoniak, worüber wir in dem speziellen Teile bei der technischen Darstellung von Cyaniden eingehender handeln werden.

Alle Rhodansalze geben mit Eisenoxydsalzlösungen eine tief blutrote Färbung. Es ist dies eine sehr empfindliche Reaktion.

Rhodanammonium, $NCS \cdot NH_4$. Farblose Tafeln oder Blätter, Schmelzpunkt 159° , sehr leicht löslich in Wasser, unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung.

Entsteht durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Ammoniak:



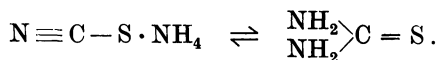
¹ Gehlens Journ. 2, 460.

² Phil. Transact. of the Roy. Soc. of London 1814, 527.

³ Journ. f. prakt. Chemie (2) 35, 403.

⁴ Gilberts Ann. 53, 184.

Geht bei längerem Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt teilweise in Thioharnstoff über



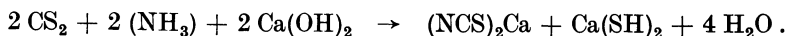
Rhodankalium, NCSK. Farblose, lange gestreifte Prismen oder Nadeln, besonders schön aus der heißen Lösung in Weingeist. Sehr leicht löslich in Wasser unter starker Temperaturerniedrigung. Beim Mischen von 100 Tl. Wasser von 10° und 150 Tl. Rhodankalium sinkt die Temperatur auf — 24°.

Man stellt es dar durch Schmelzen von Cyankalium¹ oder von Blutlaugensalz² mit Schwefel oder durch Einwirkung von Kaliumthiosulfat auf Cyankalium³. Das Kaliumsalz findet als solches keine Anwendung in der Industrie oder im täglichen Leben. Da es leicht rein zu erhalten ist, dient es als Ausgangsmaterial für andere Rhodansalze und ist deswegen Handelsprodukt.

Rhodannatrium, NCSNa. Bildet zerfließliche, rhombische Tafeln.

Rhodanmagnesium, (NCS)₂Mg · 4 H₂O. Ist ebenfalls in Wasser und Weingeist leicht löslich, ebenso das

Rhodan calcium, (NCS)₂Ca, 3 H₂O, welches als Durchgangsprodukt für die Herstellung von Rhodankalium Interesse hat. Es wird im großen dargestellt durch Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit Ammoniak und Kalk:



Durch Umsetzung mit kohlensaurem oder schwefelsaurem Kali wird es in Rhodankalium übergeführt.

Rhodanbarium, (NCS)₂Ba · 3 H₂O. Lange zerfließliche Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Kann, abgesehen von den gewöhnlichen Darstellungsweisen (aus Rhodankalium oder Rhodan ammonium), auch erhalten werden durch Erhitzen von Berlinerblau oder gebrauchter Gasreinigungsmasse mit Schwefel und Schwefelbarium unter Druck⁴. Es wurde zeitweise in großem Maßstabe von der *Société Générale des Cyanures* in St. Denis für Verwendung beim Alizarinrotdruck fabriziert.

Rhodanaluminium ist nur in Form von Doppelsalzen bekannt, die sich von einer komplexen Aluminiumrhodanwasserstoffsäure Al(SCN)₃H₃ ableiten (*Rosenheim* und *Cohn*⁵). Dieselben werden im Zeugdruck an Stelle von Aluminiumacetat verwandt, vor dem sie den Vorzug haben, nicht sauer zu sein und daher die Rakeln nicht anzugreifen.

Rhodanzinn, (NCS)₂Sn. Ein citronengelbes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Salz, wird im Ätzdruck auf Baumwolle verwendet.

Rhodaneisen. 1. Ferrosalz, (NCS)₂Fe · 3 H₂O. Grüne rhombische Prismen, in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich.

¹ *Porret*, Gilberts Ann. **53**, 184.

² *Liebig*, Ann. d. Chem. u. Pharm. **50**, 345; **51**, 288.

³ *Dobbin*: Chem. News **77**, 138.

⁴ *Höbling*, Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, 297.

⁵ Berl. Ber. **33**, 1113.

2. Ferrisalz, $(\text{NCS})_3\text{Fe} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Ebenfalls in den genannten Lösungsmitteln löslich mit der bekannten tief blutroten Farbe, krystallisiert in schwarzroten Würfeln. Die rote Färbung verschwindet bei Zusatz von viel Wasser, wird aber bei Zusatz von Salzsäure wiederhergestellt. Diese rote Färbung ist die empfindlichste Reaktion auf Eisen sowohl wie andererseits auf Cyan, resp. Stickstoff.

Da Ferrisulfocyanid in Äther löslich ist, kann man es der wässerigen Lösung durch denselben entziehen. Es wird dadurch der Nachweis noch verschärft, besonders in dem Falle, daß man mit schmutzig gefärbten wässerigen Lösungen zu tun hat.

Rhodankupfer. 1. Cuprosalz, $(\text{NCS})_2\text{Cu}_2$. Weißes, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Pulver, löslich in Ammoniak. Man erhält es durch Fällen einer mit schwefliger Säure versetzten Kupfersalzlösung mit Rhodankalium.

2. Cuprisalz, $(\text{NCS})_2\text{Cu}$. Schwarzer krystallinischer Niederschlag, geht beim Stehen mit Wasser, rascher beim Kochen in das beständigere Cuprosalz über.

Die Quecksilberrhodanide sind in Wasser ebenfalls unlösliche, weiße Niederschläge. Sie quellen, das Mercurisalz besonders, beim Erhitzen stark auf, wurden deswegen für die sog. Pharaoschlangen benutzt, welche, angezündet, unter Bildung schlangenartiger Windungen verkohlen, daher der Name. Es ist aber wegen seiner Giftigkeit jetzt vom freien Verkehr ausgeschlossen.

Rhodansilber, NCSAg . Entsteht beim Versetzen von Silbernitratlösung mit Rhodansalzen als ein weißer, käsiger, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag.

Die technische Gewinnung von Stickstoff.

Für die technische Gewinnung von Stickstoff kommt heute im wesentlichen die physikalische Methode, Verflüssigen der Luft und Rektifikation der verflüssigten Luft in Frage, die chemischen Methoden, Entziehung des Sauerstoffs durch oxydierbare Substanzen, Metalle, Kohle, Wasserstoff, verlieren immer mehr an Bedeutung. Wir besprechen letztere zuerst.

Wie wir später bei der Fabrikation der Cyanide sehen werden, hat man in einzelnen Fällen, wo die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen und Kohlenoxyd nicht schadet, Generatorgas als Stickstoffquelle benutzt. Handelt es sich um Darstellung reinen Stickstoffs, wie ihn die Kalkstickstoffindustrie z. B. verlangt, so muß man zur Bindung des Sauerstoffs Substanzen anwenden, welche keine gasförmigen Sauerstoffverbindungen geben. Am meisten angewandt dazu wird das Kupfer, welches sich leicht oxydieren und auch leicht wieder reduzieren läßt. Man leitet die Luft in besonderen Öfen über erhitztes Kupfer, am besten in Drahtnetzform. Nachdem das Kupfer oberflächlich oxydiert und unwirksam geworden ist, wird die Luftzufuhr unterbrochen und reduzierende Gase, am billigsten Generatorgas übergeleitet, um das Kupferoxyd wieder zu Kupfer zu reduzieren.

Die *Cyanidgesellschaft* (D. R. P. 218 671) benutzt zu dieser Darstellung von Stickstoff eine Doppelretorte, die aus ineinandergesteckten Rohren besteht. Das äußere und innere Rohr dienen abwechselnd als Oxydations- und als Reduktionsrohr, so daß ein völliger Wärmeaustausch stattfindet und der Prozeß nach einmaligem Anheizen des Ofens weiterer äußerer Heizung entbehren kann.

Aus Verbrennungsgasen gewinnen *Frank & Caro* (D. R. P. 204 882) reinen Stickstoff, indem sie dieselben über Gemische von Metalloxyden und freiem Metall leiten. Die Zusammensetzung und Zufuhr der Verbrennungsgase müssen derart reguliert werden, daß stets Metall neben Metalloxyd vorhanden bleibt, so daß sowohl CO zu CO₂ verbrennt und der Sauerstoff vernichtet wird. Die gebildete Kohlensäure wird durch Absorption entfernt.

Ähnlich verfährt die *Nitrogen-Gesellschaft, Berlin* (D. R. P. 215 608). Sie leitet Verbrennungsgase über ein Gemenge von Kupfer und Kupferoxyd, mischt dabei aber reduzierende Gase hinzu, um den Verbrennungsvorgang in der Feuerungsanlage von den an dem Kupfergemisch sich abspielenden Vorgängen unabhängig zu gestalten und so die Verbrennungswärme im ununterbrochenen Betriebe ausnutzen zu können.

Die Absorption des Sauerstoffs der Luft durch Kupfer liefert sehr reinen Stickstoff und ist im großen mit Erfolg ausgeführt worden.

Eine Reihe anderer Methoden sind vorgeschlagen, besonders aus dem Gesichtspunkte, den Sauerstoff entweder in einer Form zu absorbieren, in der er direkt nutzbar ist, wie im Natriumsuperoxyd und Bariumsuperoxyd, oder ihn in Verbindungen überzuführen, aus denen er leicht wieder als solcher abgeschieden werden kann. *Robine* und *Lenglen* geben in ihrem Werke: *L'industrie des Cyanures* (Paris 1903), S. 161 ff., eine Zusammenstellung dieser heute veralteten Methoden. Als Beispiel möge das Verfahren erwähnt werden, welches auf der umkehrbaren Reaktion beruht:



Von links nach rechts verläuft die Reaktion, wenn man Luft über ein Gemenge von Braunstein und Ätznatron bei Rotglut leitet, von rechts nach links, wenn man über das entstandene Manganat bei etwa 450° überhitzten Wasserdampf leitet.

Theoretisch sind diese und ähnliche Verfahren sehr interessant, praktisch kranken sie an zwei Fehlern: sie sind zu teuer und bewirken nur eine unvollständige Entfernung des Sauerstoffs aus der Luft.

Die beste und heute fast ausschließlich angewandte Methode, um Stickstoff aus der Luft gleichzeitig neben Sauerstoff zu gewinnen, ist, wie schon erwähnt, die physikalische Methode der fraktionierten Destillation der vorher verflüssigten Luft.

Die Verflüssigung der Luft ist erst unter -141° , der kritischen Temperatur derselben, möglich. Man erreicht dieselbe nach dem *Lindeschen* Verfahren auf folgende Weise¹: Die auf hohen Druck komprimierte Luft gibt ihre Kompressionswärme in einem Kühler an Wasser ab und tritt dann in das innere Rohr eines aus zwei ineinandergesteckten Rohren bestehenden Gegenstromapparates ein (Fig. 1.). An seinem unteren Ende befindet sich ein Drosselventil, durch welches die Luft auf atmosphärischen Druck entspannt wird. Hierbei tritt, und zwar infolge innerer Arbeit, die in einer Überwindung der Molekularattraktion besteht, eine Abkühlung ein, die aber nur etwa $\frac{1}{4}^\circ \text{C}$ pro *Atm.* beträgt. Die einmalige Ausströmung wird daher auch bei Anwendung hoher Drucke nicht zur Abkühlung auf Verflüssigungstemperatur ausreichen. Läßt man jedoch die durch die Abdrosselung um z. B. 50° (entsprechend 200 *Atm.* Anfangsdruck) abgekühlte Luft in dem äußeren Rohr des Gegenstromapparates der ankommenden Luft

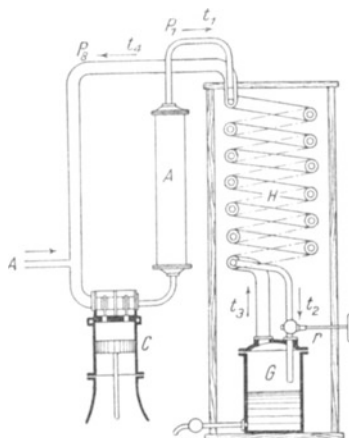


Fig. 1.

¹ Zeitschr. f. d. ges. Kälteindustrie 1911, 1.

entgegenfließen, so wird diese schon kälter zum Regulierventil gelangen und sich bei der Entspannung weiter abkühlen. So steigert sich die Abkühlungswirkung selbsttätig, bis die Verflüssigungstemperatur der Luft erreicht ist. Alsdann wird die produzierte Kälte zur Abscheidung eines Teiles der entspannten Luft in flüssiger Form verwendet.

Claude läßt die Druckverminderung der Luft unter Leistung äußerer Arbeit — Bewegung des Kolbens einer Maschine — vor sich gehen, deren Äquivalent der Luft als Wärme entzogen wird. Die praktische Ausführung des Verfahrens wurde erst möglich, als man in dem Petroläther ein Schmiermittel entdeckte, das auch bei -193° noch flüssig bleibt. *Claude* verfährt in der Weise (siehe Fig. 2), daß er nicht die ganze vom Kompressor geförderte Luftmenge nach Durchströmen des Gegenstromapparates in den Expansionszylinder eintreten und, dort Arbeit leistend, sich ausdehnen läßt, sondern nur etwa 80 % derselben. Dadurch ermöglicht er, daß die Luft mit relativ hoher Temperatur und großem spezifischem Volumen in den Expansionszylinder eintritt und sich deshalb bei nicht unbeträchtlicher Arbeitsabgabe auf ungefähr Verflüssigungstemperatur abkühlen kann. Die auspuffende kalte Luft nutzt er zur Kühlung der unter Druck stehenden, nicht durch den Zylinder gegangenen Luftmenge, die sich dadurch verflüssigt, weil ihre Kondensationstemperatur höher liegt als die der Luft unter atmosphärischem Druck.

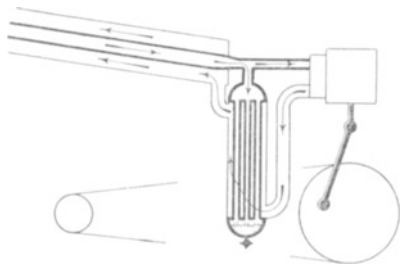


Fig. 2.

bietet sie nichts besonderes Neues und basiert auf den allgemeinen bekannten Prinzipien der fraktionierten Destillation. Sie wird technisch von zwei Gesellschaften ausgeführt: der *Gesellschaft für Lindes Eismaschinen* und der *Société l'air liquide*, die nach dem *Claudeschen* System arbeitet. Nähere Angaben findet sich darüber in der genannten Veröffentlichung von *Linde* sowie der bei *Oldenbourg* in München erschienenen Schrift „Technik tiefer Temperaturen“.

Die genannten Gesellschaften stellen sowohl technisch reinen Sauerstoff dar, der bekanntlich ausgedehnte Anwendung zum autogenen Schweißen sowie zum Schneiden von Eisen findet, als auch Stickstoff in Reinheitsgraden von 99,6% bis 99,9%.

Eine Anlage nach *Claude* mit einer Leistung von 300 cbm reinen Stickstoffs arbeitet unter anderen in der Fabrik für Aluminiumnitrid der *Société des Nitrures* in St. Jean de Maurienne¹. Für die Fabrikation von Kalkstickstoff soll die *Société l'air liquide* 16 Anlagen mit je 400 cbm stündlicher Leistung gebaut haben.

¹ Mém. Soc. ing. civ. 1913, 644.

Anlagen nach dem *Lindeschen* System arbeiten in Odda (Norwegen) mit 375 cbm die Stunde, in Trostberg mit 700 cbm die Stunde und weitere 6 Anlagen von je 125 cbm die Stunde in anderen Fabriken für Kalkstickstoff-fabrikation. Die Betriebskosten für das Kubikmeter Stickstoff betragen nach Angaben der *Gesellschaft für Lindes Eismaschinen* bei einer stündlichen Produktion von

30 cbm	300 cbm	3000 cbm
6 Pfg.	1,33 Pfg.	0,67 Pfg.

ohne Amortisation und Verzinsung des Anlagekapitals.

Die technische Darstellung von Wasserstoff.

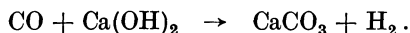
Der Wasserstoff bildet seit einigen Jahren Gegenstand einer rapid sich entwickelnden Industrie, und es ist eine lebhaftere Erfindertätigkeit auf dem Gebiete seiner industriellen Gewinnung zu verzeichnen. Anlaß gab dazu besonders die Frage der Beschaffung billiger Ballongase. Außerdem findet er Verwendung in der autogenen Metallbearbeitung, zum Fetthärten und neuerdings zur Herstellung von synthetischem Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff nach dem *Haberschen* Hochdruckverfahren. Vielleicht wird er nun auch noch Verwendung finden zur synthetischen Herstellung von Blausäure.

Uns interessieren hier nicht die Verfahren, die zum Zweck haben, aus einem leicht transportablen Material durch einen einfach zu handhabenden Prozeß an beliebiger Stelle zur Ballonfüllung Wasserstoff zu erzeugen. Der Gestehungspreis spielt da nur eine untergeordnete Rolle.

Für die Zwecke der chemischen Industrie ist es wesentlich, den Wasserstoff so billig wie möglich herzustellen. Sämtliche Verfahren beruhen im Prinzip auf Zersetzung von Wasser. Es kommt zunächst in Betracht die elektrolytische Zersetzung von Kochsalzlösung oder Chlorkaliumlösung, die zur Gewinnung von Ätznatron oder Ätzkali ausgeführt wird und welche als Nebenprodukte Chlor und Wasserstoff liefert. Diese Industrie ist an besondere Verhältnisse gebunden, die Erzeugung von Wasserstoff ist von dem Absatz der übrigen Produkte abhängig, sie ist daher nicht allgemein anwendbar, obwohl sie natürlich sehr billig den Wasserstoff liefert.

Die außerdem anwendbaren Methoden beruhen auf der Zersetzung von Wasser durch Kohle oder metallisches Eisen.

Durch Einwirkung von Wasserdampf auf weißglühende Kohle entsteht das bekannte Wassergas, im wesentlichen eine Mischung von Kohlenoxyd und Wasserstoff. Um das Kohlenoxyd daraus zu entfernen, läßt die *Chemische Fabrik Griebheim Elektron* (D. R. P. 203 649), die von *Vignon*¹ aufgefundene Umsetzung benutzend, das Wassergas, gemischt mit Wasserdampf, bei 400 bis 650° über großstückigen Kalk streichen. Es findet die Reaktion statt:



Es wird also das Kohlenoxyd nicht nur entfernt, sondern gleichzeitig durch Wasserstoff ersetzt. Der großstückige Kalk eignet sich merkwürdigerweise sehr gut zu dieser Umsetzung und reagiert bis ins Innere der Stücke durch, kann auch nachher leicht wieder regeneriert werden. Er bietet den

¹ Bull. Soc. Chim. 1911, 18.

großen Vorteil, daß man ihn in horizontalen Schichten ausbreiten und das Gas in vertikalem Wege hindurchstreichen lassen kann, wodurch eine innige Berührung von Gas und Kalk gewährleistet wird. Bei pulverförmigem Kalk kann man die Gase immer nur darüber hinwegstreichen lassen.

Die *Société Générale des Nitrures* (D. R. P. 248 290) wendet das Verfahren auch auf gewöhnliches Generatorgas, also Gemische von CH_4 , CO , H_2 und N_2 , an und erhält so bei Rotglut Gemische von Wasserstoff und Stickstoff, die für gewisse Zwecke direkt verwendet werden können. Auch das Methan wird dabei in Wasserstoff übergeführt unter Bildung von kohlen-saurem Kalk.

Frank und *Caro* (D. R. P. 174 324) reinigen das Wassergas durch Behandeln mit Calciumcarbid bei höherer Temperatur. Das Carbid absorbiert vorhandenen Stickstoff unter Bildung von Calciumcyanamid und nimmt Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure unter Bildung von CaO , bzw. CaCO_3 auf. Der Kohlenstoff des Carbids hinterbleibt als Graphit. Es wird so in einer Operation Wasserstoff von 99 bis 99,6% erhalten. Es ist nicht bekannt geworden, ob diese Methode im Großbetriebe Anwendung gefunden hat.

Dagegen scheint die von *Linde*, einer Anregung von *Frank* folgend, durchgeführte mechanische Zerlegung des Wassergases unter Anwendung tiefster Temperaturen zu einem vollen Erfolg geführt zu haben. Nach *Politzer*¹ läßt sich das aus etwa gleichen Teilen Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehende Wassergas, da der Siedep. des Wasserstoffs bei $20,4^\circ$ abs., der des Kohlenoxyds bei 82° abs. liegt, unschwer durch fraktionierte Kondensation in seine Bestandteile zerlegen. Die Abscheidung des Kohlenoxyds unter Atmosphärendruck beginnt bei -197° , entsprechend dem Partialdruck des Kohlenoxyds = $\frac{1}{2}$ Atm. Komprimiert man gleichzeitig auf 50° Atm., so sollte man theoretisch den Wasserstoff bis auf 0,5% vom Kohlenoxyd befreien können, praktisch erhält man, da das Wassergas noch Methan, Stickstoff und Kohlensäure enthält, Wasserstoff von 97,5 bis 98,5% Reinheit. Um reinen Wasserstoff von mindestens 99% zu erhalten, entfernt man zunächst durch Waschen des komprimierten Gases mit Wasser und Natronlauge die Kohlensäure, die außerdem, da sie bei den tiefen Arbeitstemperaturen bereits fest wird, sich durch Verstopfungen der Rohrleitungen sehr bald unangenehm fühlbar machen würde. Darauf wird das Gas einer chemischen Nachreinigung unterworfen, bestehend in der Einwirkung auf erhitzten Natronkalk unter Druck. Es werden dabei die letzten Reste Kohlenoxyd unter Bildung von Natriumformiat entfernt.

Das Abkühlen des Wassergases durch bloße Expansion ohne Leistung äußerer Arbeit nach dem *Lindeschen* Verfahren zu bewirken, ist nicht an-gängig, weil das Gas infolge seines hohen Wasserstoffgehalts sich durch bloße Druckerniedrigung bei Zimmertemperatur nur sehr wenig abkühlt. Man kühlt daher zuerst durch flüssige Luft und erreicht die erforderliche, noch 10 bis 20° unter dem Siedep. flüssiger Luft liegende Temperatur entweder

¹ Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1912, 1540.

durch Expansion des komprimierten Gases oder durch Kühlung mit Luft, die bei sehr niedrigem Drucke siedet.

Der Vorgang ist in Figur 3 schematisch dargestellt. Das komprimierte Gas tritt bei a ein und wird im Gegenstrom durch die abziehenden kalten Gase auf die erforderliche Temperatur abgekühlt. Das sich dabei ausscheidende Kohlenoxyd sammelt sich in dem Gefäß b, wird durch das Ventil d entspannt und verläßt bei e den Apparat mit Zimmertemperatur. Der Wasserstoff kann bei f entspannt werden und tritt durch c bei g aus der Anlage aus. Die zur Abkühlung der Anlage auf die tiefe Temperatur und zur Deckung der Kälteverluste gebrauchte flüssige Luft ist durch das Gefäß hi schematisch angedeutet.

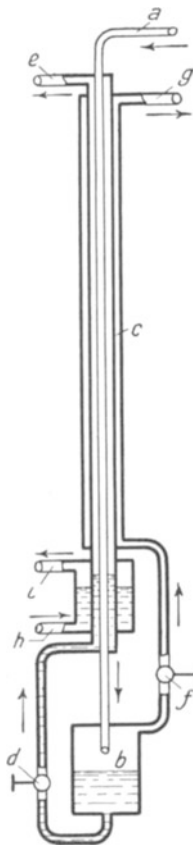


Fig. 6.

Als Nebenprodukt wird bei dem *Linde-Frank-Caroschen* Verfahren Kohlenoxyd von 85 bis 95% Reinheit gewonnen, welches zur Darstellung von Formiaten Verwendung finden könnte, bei den ausgeführten Anlagen aber gewöhnlich als Kraftgas für die Motoren benutzt wird.

Nach *Pollitzer* berechnet sich der Kraftbedarf für eine Anlage von 200 cbm Wasserstoff die Stunde und bei einer Kompression auf 60 Atm. auf 260 PS einschließlich der Verluste bei der Kraftübertragung, während das gewonnene Kohlenoxyd theoretisch eine Arbeit von 280 PS zu leisten imstande ist. Es besteht also, theoretisch, noch ein Energieüberschuß von 20 PS. Man erhält etwa 90% des in dem Wassergas enthaltenen Wasserstoff in einer Reinheit von 98% auf 60 Atm. komprimiert ohne irgendwelchen Arbeitsaufwand. Die Kosten für Erzeugung des Wassergases, für Schmiermittel, Kühlwasser usw. betragen bei einer 200 cbm/St.-Anlage etwa 8 bis 9 Pfg. für 1 cbm, bei Anwendung der Nachreinigung 10 bis 13 Pfg., ohne Amortisation und Verzinsung. Mit Generalkosten, Amortisation und Verzinsung schätzt *Politzer* den Gestehungspreis auf etwa das Doppelte, bei kleineren nicht kontinuierlich arbeitenden Anlagen auf das Dreifache. 1912 waren nach *Pollitzer* zwölf Anlagen mit einer Jahresleistung von

7 $\frac{1}{2}$ Millionen Kubikmeter teils im Betrieb, teils im Bau.

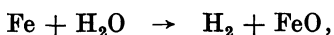
Von wesentlichem Vorteil bei dem *Linde-Frank-Caroschen* Verfahren ist, daß der Wasserstoff nur mit 1% Stickstoff und Kohlenoxyd verunreinigt ist, dagegen völlig frei von den schwefel- und phosphorhaltigen Verunreinigungen des Wassergases. Diese Verbindungen frieren bei den tiefen Temperaturen völlig aus und werden von Zeit zu Zeit durch Ausblasen entfernt. Die Abwesenheit dieser Verunreinigungen ist besonders wichtig, wenn der Wasserstoff für chemische Reaktionen bei Gegenwart von Kontaktsubstanzen verwendet werden soll, z. B. bei der Fetthärtung und, was uns hier besonders interessiert, bei der synthetischen Darstellung von Ammoniak. Wie wir

später noch ausführlicher besprechen werden, sind Schwefel- und Phosphorverbindungen für die dort verwendeten Kontaktmassen starke Gifte und müssen sonst sehr sorgfältig aus den Gasen entfernt werden.

Besonders angezeigt ist das *Linde-Frank-Caro*-Verfahren da, wo Anlagen, die zu anderen Zwecken Luft verflüssigen, bereits vorhanden sind, was auch wieder bei der Herstellung synthetischen Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff zutrifft.

Es soll denn auch, wie *Claude*¹ mitteilt, die *Badische Anilin- und Soda-fabrik* für ihre Ammoniakfabrik eine *Lindesche* Anlage für eine stündliche Produktion von 2000 cbm Wasserstoff aufgestellt haben, was beiläufig einer Produktion von 30 000 t Ammonsulfat im Jahr entsprechen würde.

Die Herstellung von Wasserstoff durch Einwirkung von Wasserdampf auf erhitztes Eisen ist lange bekannt. Das Eisen oxydiert sich zu Eisenoxydul,



letzteres wird durch Einwirkung reduzierender Gase wieder in metallisches Eisen zurückverwandelt, um dann von neuem zur Herstellung von Wasserstoff verwandt zu werden usf.

Auf die Ausführung dieses an sich altbekannten Verfahrens sind in neuerer Zeit eine Reihe von Patenten genommen worden, von denen einige der interessanteren hier erwähnt sein mögen.

Zunächst das D. R. P. 244 732 der *Internationalen Wasserstoff-A.-G.*, Berlin. Man behandelt zunächst grobstückiges Eisenerz bei höherer Temperatur mit Generatorgasen, die möglichst frei von Kohlenwasserstoffen sind und Kohlenoxyd neben überwiegenden Mengen von Wasserstoff enthalten. Es wird dabei das Kohlenoxyd zu Kohlensäure verbrannt. Es resultiert also schon hier ein neben Kohlensäure, die durch Absorption entfernt werden kann, im wesentlichen Wasserstoff enthaltendes Gas. Der entstandene Eisenschwamm wird dann bei höherer Temperatur mit Wasserdampf behandelt, wobei wieder Wasserstoff entsteht. Nach *Dieffenbach* und *Moldenhauer* (D. R. P. 232 347) entsteht Wasserstoff auch, wenn man Wasserdampf über abgerösteten Spateisenstein, Fe_3O_4 , leitet.

Interessant ist das Verfahren von *Bergius* (D. R. P. 254 593), bestehend in der Einwirkung von überhitztem flüssigem Wasser auf Eisen bei Temperaturen von etwa 300°. Das Wasser ist bei diesen Temperaturen dissoziiert und wirkt wie eine Säure. Zusatz von Elektrolyten, wie Eisenchlorid oder metallischem Kupfer und Eisenchlorür, beschleunigt die Reaktion. Das Eisen zerfällt dabei völlig zu einer schwammigen Masse, die leicht wieder reduzierbar ist. Der Wasserstoff entwickelt sich sehr energisch, so daß man ihn direkt unter Drucken von 100 Atm. und mehr erhalten kann, das weitere Komprimieren also wegfällt. Er ist außerordentlich rein, nämlich 99,95% H. Die Verunreinigungen des Eisens, Schwefel, Kohlenstoff

¹ Mém. Soc. ing. civ. 1913, 65.

und Phosphor, werden unter den Reaktionsbedingungen vom Wasser nicht angegriffen¹.

Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:



Auch durch Einwirkung überhitzten Wassers auf Kohle bei Gegenwart von in Wasser löslichen Katalysatoren, wie Thallium- und Manganverbindungen, erhält *Bergius* Wasserstoff (D. R. P. 259 030). Die Gesteuerungskosten des Wasserstoffs nach seinem Verfahren berechnet *Bergius*² in einer Mitteilung zu $\frac{1}{2}$ Penny = 4,3 Pfg. für 1 cbm.

¹ Chem.-Ztg. 1913, 1132.

² Journ. Soc. Chem. Ind. 1913, 462.

Die Erzeugung von Ammoniak.

Zuerst wurde technisch das Ammoniak bei Verkohlen tierischer und pflanzlicher Abfälle und Exkrementen erhalten. Schon die alten Ägypter stellten kohlen-saures Ammoniak aus Kameelmist dar, in unreiner Form wandte man es und verwendet es sogar noch heute in Form von faulem Harn an. Dann erhielt man es als Nebenprodukt bei der Verarbeitung der Knochen auf Knochenkohle, der Herstellung von Leuchtgas aus Steinkohlen, der Gewinnung des Schieferöles und in neuerer Zeit bei der Gewinnung von Kalisalzen aus Zuckerrübenschlempe.

Zuerst ein lästiges und wegen seines scharfen Geruches unangenehmes Nebenprodukt, fand es nach und nach einen bedeutenden Absatz in Industrie und Landwirtschaft in Form seiner Salze. Besonders seine Verwendung in der Landwirtschaft als Stickstoffdünger steigerte sich bald in ungeahntem Maße. Den Anstoß dazu, wie zur Entwicklung der ganzen Düngemittelindustrie überhaupt, hatte *Liebig* i. J. 1840 mit seinem grundlegenden Werke: „Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie“ gegeben. Durch dieses Werk wurde die Düngemittellehre erst auf eine wissenschaftliche Basis gestellt. Aber es dauerte noch ziemlich lange, ehe das Ammonsulfat neben den anderen Stickstoffdüngern, dem alten Stalldünger und dem Chilisalpeter, den ihm gebührenden Platz gewann.

Als man aber den Wert der Ammoniaksalze als Stickstoffdünger erkannt und sich dadurch eine große Absatzmöglichkeit eröffnet hatte, gingen in den achtziger Jahren die Kokereien dazu über, die Gewinnung des bei dem Verkohlungsprozeß entstehenden Ammoniaks in allergrößtem Maßstabe einzurichten. Die Anregung der Kokserzeugung mit Gewinnung der Nebenprodukte — Gas, Teer und Ammoniak — war schon Anfang der sechziger Jahre, wie so manche andere Anregung in der chemischen Industrie, von Frankreich ausgegangen, wo *Knab-Carvès* die ersten Öfen mit Kondensation bauten. Aber erst Anfang der achtziger Jahre begann die eigentliche Entwicklung dieser jetzt für die Gewinnung des Ammoniaks wichtigsten Industrie. Bahnbrechend auf diesem Gebiete gingen *Albert Hüssener* und *Dr. Otto* in Deutschland, *Jameson* und *Simon* in England und später *Semet-Solvay* in Belgien vor. Welche Bedeutung diese Industrie für die Ammoniakgewinnung seitdem gewonnen hat, möge durch die Produktionszahlen der englischen und deutschen Kokereien für Ammonsulfat illustriert werden.

	England	Deutschland
1900	10 000 t	80 000 t
1910	90 000 t	350 000 t

Das Ammoniak ist heute für die Kokereien eine Einnahmequelle geworden, auf die sie nicht mehr verzichten könnten. Sie haben es verstanden, durch eine vorzüglich organisierte Propaganda den Absatz von Ammonsulfat auf eine früher nie geahnte Höhe zu heben. Immerhin ist der Absatz noch steigerungsfähig, die Erzeugung von Ammoniak in Gasanstalten und Kokereien aber ist beschränkt durch die Absatzmöglichkeit von Gas und Koks.

Die chemische Industrie unternahm es daher, neue technisch ausführbare Herstellungsarten für Ammoniak aufzusuchen, und zwar logischerweise aus dem billigsten Stickstoff, dem der uns umgebenden Luft.

Es gelang dies zunächst auf Umwegen durch Bindung von Stickstoff durch Calciumcarbid und Überführung des erhaltenen Calciumcyanamids in Ammoniak, entweder durch spontane Zersetzung im Ackerboden oder durch industrielle Prozesse. Dann durch Bindung von Stickstoff in Form von Nitriden, besonders Aluminiumnitrid, und Zerlegung derselben durch Wasserunter Abspaltung von Ammoniak. Endlich gelang es auch, die direkte Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff unter hohem Druck bei hoher Temperatur in Anwesenheit von Katalysatoren technisch durchzuführen. Es sind dies die jüngsten Ammoniakindustrien, sie stecken noch in den Kinderschuhen, aber es hat den Anschein, daß sie sich zu kräftigen Schwestern der älteren Industrien entwickeln werden.

Hiermit dürfte jetzt ein gewisser Abschluß in der Entwicklung der Ammoniakindustrie erreicht sein. Prinzipiell neue Methoden werden kaum gefunden werden, es wird sich mehr um Ausbau und Verfeinerung der bestehenden handeln.

Die früher oder später wohl vorauszusehende Überproduktion an Ammoniak wird vielleicht neue Verwendungsarten erschließen. Denkt man doch schon ernstlich daran, die Erzeugung von Salpetersäure aus Ammoniak nach dem *Ostwald'schen* Verfahren in großem Maßstabe ins Werk zu setzen.

Weitere Verwendungsmöglichkeiten sind vielleicht gegeben durch die in neuerer Zeit gewonnene Erkenntnis, daß auch hoch organisierte Wesen ihren Stickstoffbedarf durch Assimilation von Ammoniaksalzen und anderen einfachen Ammoniakabkömmlingen decken können.

1. Gewinnung von Ammoniak durch Zersetzung komplizierter Verbindungen.

Aus tierischen und pflanzlichen Abfällen.

In großem Maßstabe besorgt die Natur selbst die Herstellung von Ammoniak oder einfacher Derivate desselben durch den Stoffwechsel und die Fäulnis oder Verwesung abgestorbener tierischer und pflanzlicher Individuen.

Als Harnstoff, Carbamid und harnsaurer Ammoniak kommt es im Harn der Säugetiere, Vögel und Reptilien vor. Durch Fermente geht der Harnstoff in kohlenstoffsaurer Ammoniak über. Faulender Harn wurde daher seit alten Zeiten zum Entfetten der Wolle und des Leders benutzt und findet dazu auch heute noch beschränkte Anwendung.

Die Verwendung der Jauche als stickstoffhaltiges und Ammoniak lieferndes Düngemittel hat auch heute noch seine ungeschmälerte Bedeutung, die damit dem Boden wieder zugeführten Stickstoffmengen entziehen sich jeder Berechnung.

Die Gewinnung von Ammoniaksalzen aus Harn ist schon sehr alt. *Geber* bereitete Salmiak aus Urin und Kochsalz schon im 8. Jahrhundert, und es wurde nach dieser Methode der Salmiak bis in die neuere Zeit im Orient fabriziert.

Aber auch in neuerer Zeit wird die Verarbeitung der Kloakenabwässer auf Ammoniak in großen Städten, z. B. Paris, noch in großem Maßstabe ausgeführt. Die Wässer werden zunächst in großen Behältern der Gärung überlassen, dann mit Klärmitteln, gewöhnlich Kalk, versetzt und aus dem Schlamm und der Flüssigkeit durch Erhitzen in großen Kolonnenapparaten das Ammoniak abgetrieben und in Schwefelsäure aufgefangen. Die auf diesem Wege erhaltene Menge von schwefelsaurem Ammoniak soll nach *Berthelot*¹ im Jahre 1911 in Paris 8000 t, im übrigen Frankreich etwa 3000 t betragen haben.

Die verschiedenen Vorschläge, welche zur Verarbeitung von Kloaken- und ähnlichen Abwässern gemacht sind, laufen alle darauf hinaus, durch geeignete Klärmittel die festen Bestandteile niederzuschlagen und durch Filtration Preßkuchen abzuscheiden, die als Düngemittel direkt verwertbar sind, während aus der geklärten Flüssigkeit das Ammoniak gewonnen wird.

Im allgemeinen ist die direkte Verwendung als Dünger für die urinhaltigen Abwässer die gegebene und wird auch in der Nähe der großen Städte durch Anlage von Rieselfeldern durchgeführt². Wo dies nicht zugänglich ist, wird man zur Verarbeitung schreiten, da ein Transport des Stickstoffs in dieser Form wegen seiner geringen Konzentration natürlich nicht möglich ist.

Erwähnt möge hier noch werden, daß nach *Takeuchi*³ in Japan Urin industriell mit Erfolg auf Ammoniak verarbeitet wird, indem man ihn unter Zusatz von Urease, die am besten aus Sojabohnen gewonnen wird, kräftig gären läßt. Es soll nach diesem Verfahren der Harnstoff fast quantitativ in Ammoniak übergeführt werden.

Verwesende organische Materien sammeln sich auf dem Boden stehender Gewässer und des Meeres an und bilden den sog. Seeschlick. Die *Deutschen Ammoniakwerke*, Cöln (D. R. P. 115 462), destillieren denselben in trockenem oder feuchtem Zustande unter Zusatz von Alkalien, Erdalkalien, Magnesia oder deren Carbonaten und wandeln dabei 40% des Stickstoffs in Ammoniak um. Besser noch (D. R. P. 142 505) wird der Schlick zunächst unter Dampfzufuhr bei niedrigerer Temperatur geschwelt. Es wird dadurch Zersetzung des Ammoniaks und der teerigen Destillate vermieden, und es hinterbleibt ein poröser Koks. Derselbe wird dann bei höherer Temperatur durch Zufuhr von hoch überhitztem Dampf völlig vergast, und nur Asche bleibt zurück, die auch noch verwertbar ist. *Knublauch* (D. R. P. 137 453) vergast den Seeschlick in Mischung mit

¹ Rev. de Métallurgie 1913, 1010.

² Vgl. *Fischer*, Das Wasser.

³ Chem.-Ztg. 1911, 408.

Kohle. Klärschlamm von der Abwässerreinigung von größeren Städten kann nach *Fabre*¹ durch Vergasen in Retorten vorteilhaft unter Gewinnung von Ammoniak verarbeitet werden. Der bis auf 85 Proz. Trockengehalt gebrachte Schlamm wird zu Briquets gepreßt und bei 600 bis 700° vergast. Es wird annähernd 1 Proz. Ammoniak erhalten. Daneben bilden sich ein dem Leuchtgas aus Steinkohlen fast gleichwertiges Gas und ein 34 Proz. brennbare Substanz enthaltender Koks mit einem Heizwert von 2200 bis 2400 w.

Bei der Darstellung von Knochenkohle, der Herstellung von Cyankalium oder Blutlaugensalz nach dem alten Schmelzverfahren (siehe dieses), kurz bei allen Industrien, welche zu irgendeinem Zwecke tierische Abfälle verkohlen, tritt als Nebenprodukt Ammoniak auf, stark verunreinigt meistens mit Methylaminen, Pyridin- und Chinolinbasen. Um diese unerwünschten Nebenprodukte zu entfernen und ihren Stickstoff als Ammoniak noch zu gewinnen, hat man vorgeschlagen, die Dämpfe derselben durch überhitzte Kanäle zu leiten. *Lorenzen* (D. R. P. 9989) und *Castner* (engl. P. 4057/1882) leiten dieselben über erhitzten Kalk. Oder man vermischt die zu verkohlenden Substanzen vorher mit Kalk oder Pottasche. Es wurden dabei dann gleich zeitig Cyanverbindungen gewonnen.

Nach *Fiske* und *Earle*² werden Abwässer, welche stickstoffhaltige organische Senkstoffe enthalten, mit Kalkmilch gemischt, dann der abgesetzte Schlamm durch einen warmen Luftstrom getrocknet und trocken destilliert. Die entweichenden Gase werden durch einen Überhitzer geleitet, wobei die flüchtigen Stickstoffverbindungen zum größten Teil unter Bildung von Ammoniak zerfallen. Es soll so eine Ammoniakausbeute erzielt werden, die etwa derjenigen bei der trockenen Destillation von Steinkohlen entspricht, also etwa 15 bis 20 Proz. vom vorhandenen Stickstoff betragen dürfte.

Eine weit höhere Stickstoffausbeute kann man nach *Schreiber* (D. R. P. 257 188) erreichen, wenn man stickstoffhaltige Körper unter Zusatz von Kontaktkörpern erhitzt, welche Eisenoxyhydrate enthalten. Es genügt dann schon Erhitzung auf schwache Rotglut, ja selbst nur 200 bis 300°, um den größten Teil des Stickstoffs in Ammoniak überzuführen. Bei der Pyridinsulfosäure wurden 54 Proz., beim Albumin 50 Proz., bei Blutlaugensalz 73 Proz. und bei Berlinerblau 62 Proz. des Stickstoffs als Ammoniak gewonnen. Besonders geeignet ist das Verfahren für gasförmige Stickstoff-Kohlenstoffverbindungen.

Gouthière & Co. und *Ducancel* in Rheims (Österr. Patentanm. 5537/1912) erhitzen Destillationsrückstände des Weines mit Pottasche, bzw. den von einer vorhergehenden Destillation stammenden Rohsalzen und gewinnen dabei Ammoniak.

Auch der elektrische Strom ist zur Zersetzung organischer Abfälle herangezogen worden. *Rowlands*, Liverpool, (engl. P. 7740/1912), rührt Wollabfälle und verwandte Produkte in 5proz. Natronlauge ein und elektrolysiert die Mischung bei 100° und bei einer Stromdichte von 25 Amp. auf 1 Quadratfuß.

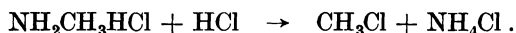
¹ Journ. of Gaslight 120, 1043.

² Journ. Ind. Eng. Chem. 5, 187.

Ein zur Erzeugung von Ammoniak vielfach und mit Erfolg angewandtes Rohprodukt ist die Zuckerrübenschlempe, besonders die Melasse-schlempe von Melassebrennereien oder Melasse-Entzuckerungsanstalten, die auch für die Darstellung von Cyanverbindungen, wie wir später sehen werden, eine große Bedeutung gewonnen hat. Die etwa 12° Bé starke Schlempe entspricht ungefähr dem gleichen Gewicht der verarbeiteten Melasse und enthält 1 bis 1,5 Proz. Stickstoff.

Das Verkohlen der eingedickten Schlempe wurde schon seit langer Zeit betrieben, um die wertvollen, darin aufgespeicherten Kalisalze zu gewinnen. Die stickstoffhaltigen Verbindungen zersetzten sich dabei unter Entwicklung von Ammoniak und anderen Aminen, welche z. Tl. verbrannten, z. Tl. durch den Schornstein gingen und eine arge Geruchsbelästigung für die Umgegend verursachten.

Vincent und die mit ihm arbeitende *Aktiengesellschaft Croix* in Croix (Nordfrankreich) waren die ersten, die gegen Ende der siebziger Jahre die trockene Destillation in Retorten, also unter Ausschluß der Luft, durchführten. Sie stellten aus den ammoniakalischen Destillaten die salzsauren Salze dar, die sie durch fraktionierte Krystallisation in Ammoniumchlorid und die Chloride der verschiedenen Methylamine zerlegten. Sie konnten so fabrizieren, da sie für letztere Salze eine Verwendung hatten, nämlich die Gewinnung von Chlormethyl:



Es bildete sich bei dieser Reaktion wieder ein Molekül Salmiak.

Ein Teil des Stickstoffs geht bei der trockenen Destillation der Schlempe verloren als molekularer Stickstoff. *Brosche & Co.* (D. R. P. 14433) erhöhen die Ausbeute, indem sie die Schlempe vorher mit Schlempekohle und Kalk mischen und die ammoniakalischen Gase außerdem über erhitzten Kalk leiten. Die Methylamine werden dabei unter Ammoniakbildung zersetzt.

Ähnlich verfährt die *Badische Gesellschaft für Zuckerfabrikation* (D. R. P. 15 702).

Bei der Herstellung von Cyanverbindungen von *Reichardt* und *Bueb* (S. 162) wird ebenfalls ein Teil des Stickstoffs in Form von Ammoniak gewonnen. Dasselbe wird in verdünnter Schwefelsäure absorbiert und die erhaltene Lösung nach Abscheidung der teerigen Verunreinigungen in Vakuumapparaten zur Krystallisation eingedampft. Das so erhaltene Sulfat hat einen etwas gelblichen Ton, ist aber völlig neutral und trocken und ist nicht hygroskopisch.

Das nach diesem Verfahren in Deutschland und Österreich erzeugte Ammonsulfat dürfte etwa 3000 bis 4000 t jährlich betragen.

Auch aus der beim Vergasen der Schlempe zurückbleibenden Schlempekohle läßt sich noch Ammoniak gewinnen. Dieselbe erhält noch etwa 1 Proz. fest gebundenen Stickstoff. Beim Erhitzen mit Dampf bildet sich nach einem französischen Patent von *Legrand* und *Dubernard* Ammoniak.

Bei der *Effronts*chen Verarbeitung der Schlempe durch Gärung in alkalischem Medium (D. R. P. 209 114 u. 215 531) wird ebenfalls Ammoniak ge-

wonnen. Eine Fabrik in Nesle (Somme) arbeitet seit mehreren Jahren nach dem Verfahren.

Auch aus dem Wollschweiß, bzw. aus dem in den Wollwäschereien daraus erhaltenen Verseifungsprodukt hat man Ammoniak gewonnen.

Legrand und *Dubernard* (franz. P. 116 092) geben an, daß man aus der bei Veraschen von Brennereschlempe oder von Wollschweiß erhaltenen Roh-Pottasche 1 bis 4 Proz. Ammoniak enthält, wenn bei schwacher Rotglut Dampf darüber leitet.

Reininger (D. R. P. 166 719 u. 168 939) gewinnt aus organischen Abfällen, wie Teer, Pech, Melasse, Schlempe, Sulfit-Ablaugen, Masut u. a. m., Ammoniak, indem er sie mit Kohlenabfällen und mit Carbid oder Kalkstickstoff mischt und während des Entgasens Stickstoff oder stickstoffhaltige Gemische wie Generator-, Gicht- oder Rauchgase hindurchleitet. Ein Teil des Stickstoffs wird dabei in Cyan übergeführt, das durch Zufuhr von Wasserdampf in Ammoniak verwandelt wird. Nach D. R. P. 167 033 will er auch im Hochofenbetriebe der Beschickung Carbid zusetzen.

Damit wäre die Reihe der tierischen und pflanzlichen Abfälle, die für die Gewinnung von Ammoniak in Betracht kommen, wohl so ziemlich erschöpft. Eine größere Bedeutung kommt den Verfahren nicht zu, abgesehen von der Schlempevergasung nach *Bueb-Reichardt* und vielleicht auch der Schlempevergärung nach *Eiffrent*.

Ammoniak aus fossilen Brennstoffen.

Einen gewaltigen Umfang hat die Gewinnung von Ammoniak aus fossilen Überresten der Tier- und Pflanzenwelt früherer geologischer Perioden gewonnen, aus den Steinkohlen, dem Torf und den bituminösen Schieferen. Das Ammoniak ist bei den Industrien, welche diese Stoffe verarbeiten, nicht das Hauptprodukt. Bei den Gasanstalten ist es das Gas und in zweiter Linie der Koks, bei den Kokereien umgekehrt der Koks und dann das Gas, bei der Destillation der bituminösen Schiefer das Schieferöl. Aber die unbeabsichtigte Entstehung des Ammoniaks lieferte ein Mittel zur Erhöhung der Rentabilität, so daß zuerst die Gasanstalten, dann auch die Kokereien und Schieferdestillationen seine Gewinnung aufnahmen. Neusten Datums ist die Gewinnung von Ammoniak beim Betrieb von Gasgeneratoren und beim Vergasen von Torf.

Obwohl das Ammoniak nur einen verschwindend kleinen Prozentsatz der aus den fossilen Brennstoffen gewonnenen Erzeugnisse ausmacht, und obwohl nur der kleinere Teil der Kohle auf Ammoniak verarbeitet wird, so ist doch seine absolute Menge eine recht beträchtliche, so daß das schwefelsaure Ammoniak nächst Soda und Schwefelsäure der Menge nach das bedeutendste Erzeugnis der chemischen Industrie sein dürfte.

Es wird das nicht wundernehmen, wenn man sich vergegenwärtigt, daß heute etwa 1 Milliarde Tonnen Steinkohlen auf der Erde jährlich gefördert werden, von denen nach *Habers* Schätzung¹ etwa ein Zehntel mit Gewinnung der

¹ Zeitschr. f. angew. Chemie 1913, III, 324.

Nebenprodukte verarbeitet werden. Von der Weltproduktion an Ammoniumsulfat von etwa 1 500 000 t dürften etwa 10 bis 20 000 t auf verschiedene Herkommen (Kalkstickstoff, Fäkalien, Schlempe usw.) zu rechnen sein, 30 000 t sollen nach dem synthetischen Verfahren hergestellt werden, etwa 60 000 t kommen auf die Schieferschwelereien, das macht alles zusammen etwa 100 000 t, also noch nicht 10 Proz. der Gesamterzeugung, alles übrige kommt auf Rechnung der Steinkohle.

Ammoniak aus Steinkohlen bei der Entgasung in Gasanstalten und Kokereien.

Die Steinkohlen enthalten im allgemeinen 1 bis 2 Proz. Stickstoff, ungefähr das Zehnfache von dem, was die heute lebenden Pflanzen in ihrer Trockensubstanz enthalten.

Der Stickstoffgehalt steigt mit dem Alter der Kohle, die höchsten Gehalte, 1,75 bis 2 Proz., finden sich in den Backkohlen des Ruhrgebietes, Oberschlesiens und Englands. In den allerältesten Kohlen, den Anthraziten, fällt der Stickstoffgehalt wieder, im Minimum bis auf Zehntel Prozente.

Überhaupt ist der Stickstoffgehalt der Kohlen sehr schwankend, viel schwankender als der Gehalt der übrigen Bestandteile. Selbst in Kohlen aus derselben Grube betragen die Schwankungen nach *Fischer*¹ für den

Stickstoff	37,00 Proz.
Wasserstoff	10,38 „
Kohlenstoff	5,33 „

In welcher Form der Stickstoff in der Steinkohle enthalten ist, darüber weiß man eigentlich noch gar nichts, wie denn überhaupt über die chemischen Verbindungen, aus denen die Steinkohle besteht, ja nur über die Klasse von Verbindungen, welcher sie zuzuzählen sind, noch recht wenig bekannt ist.

Was die Herkunft des Stickstoffs anlangt, so ist wahrscheinlich, da die Steinkohlen Überreste einer alten Pflanzenwelt sind, daß derselbe aus Pflanzenalbuminoiden her stammt. Von verschiedenen Forschern wird angenommen, daß er Infiltrationen tierischer Verwesungsprodukte seinen Ursprung mit verdankt. Man kam zu dieser Annahme, weil der Stickstoffgehalt der Kohlen viel höher ist, als man ihn in der heutigen Pflanzenwelt findet. Aber abgesehen davon, daß man nicht weiß, ob die Pflanzenwelt der Steinkohlenperiode nicht eine andere Zusammensetzung hatte, zumal auch die heutigen Farne Stickstoffgehalte von 0,38 bis 1,85 Proz. aufweisen (*Rau*), ist es auch nicht unwahrscheinlich, daß die Verhältnisse, unter welchen die Bildung der Kohle vor sich ging, eine Anreicherung des Stickstoffs begünstigten. Es ist wohl anzunehmen, daß die Bildung der Steinkohle aus pflanzlichen Überresten unter hohem Druck bei gleichzeitiger Erhitzung, nach den Untersuchungen von *Bergius* vielleicht bei Gegenwart von Wasser vor sich gegangen ist. Wie sich unter diesen Umständen die Pflanzenalbuminoide verhalten, darüber weiß man augenblicklich noch sehr wenig, die Forschung wird aber hoffentlich darüber bald interessante Aufschlüsse bringen.

¹ *Fischer*, Das Kraftgas.

Beim Erhitzen der Kohlen unter Luftabschluß wird ein Teil des Stickstoffs unter Zusammentritt mit Wasserstoff als Ammoniak entbunden, ein Teil findet sich im Teer in Form von Pyrrol-, Pyridin, Chinolinabkömmlingen und verwandten Verbindungen, ein Teil entweicht als molekularer Stickstoff, ein Teil verbleibt in dem Koks, auch bei langdauerndem Erhitzen auf hohen Temperaturen. In welcher Form dieser feuerbeständige Stickstoff in dem Koks enthalten ist, ist noch nicht sicher festgestellt. Ein Teil desselben, je nach Natur der Kohle und der Dauer des Verkokungsprozesses wechselnd, kann durch Überleiten von Wasserdampf über den glühenden Koks in Ammoniak verwandelt werden, ein anderer Teil nicht. Vielleicht liegt ein Gemisch von hochmolekularen organischen Stickstoffverbindungen, Cyaniden, Nitriden und Cyanamid-salzen vor. Siliciumnitrid ist ja auch gegen Wasserdampf sehr widerstandsfähig.

Die Ausbeute an Ammoniak ist von der Eigenart der Kohle und von der Art und Höhe des Erhitzens abhängig. Nach Angabe *Heckels*¹ schwankt sie zwischen 13 und 27 Proz. des gesamten Stickstoffs. Über die Verteilung des Stickstoffs auf die verschiedenen Produkte der trockenen Destillation liegen zahlreiche Untersuchungen vor, auf welche verwiesen wird². Nach *Heckel*³ ist die Ausnutzung des Stickstoffs der Steinkohlen folgende:

Kohlensorte	Als NH ₃ %	Als Cyan %	Ausgenutzt %
Westfälische	11,3 bis 17,0	2,3 bis 4,2	13,8 bis 20,1
Schlesische	11,1 „ 20,4	1,6 „ 3,0	13,1 „ 23,2
Englische	11,2 „ 25,0	1,7 „ 4,4	13,4 „ 29,0

Im allgemeinen beträgt das Ausbringen an schwefelsaurem Ammoniak aus 1 t Kohle etwa 6 bis 15 k, und zwar ist es in Kokereien meist etwas höher als in Gasanstalten.

Man hat versucht, die Ausbeute an Ammoniak zu erhöhen. Es bieten sich dazu im wesentlichen zwei Wege: Zusatz von Kalk oder Alkalien zur Kohle und Einleiten von Wasserdampf.

Der Zusatz von Kalk wurde von *Cooper* (engl. P. 5713/1882) empfohlen und ist in England eine Zeitlang an einzelnen Gasanstalten im Gebrauch gewesen, aber dem kleinen Zuwachs an Ammoniak steht minderwertige Qualität des erhaltenen Kokses und des Teers gegenüber; außerdem geht ein Teil des Schwefels verloren, so daß im ganzen kein Vorteil dabei ist. *Schilling*⁴ fand, daß der Einfluß des Kalkes bei verschiedenen Kohlensorten sehr verschieden ist. Bei deutschen Kohlen war meist eine kleine Zunahme des Ammoniaks zu konstatieren, bei englischer eine solche von 30 Proz., bei der bekanntlich viel Chlor enthaltenden sächsischen eine solche von 84 Proz. Dabei möge erwähnt

¹ Glückauf 49, 361.

² *Fischer*: Das Kraftgas (Leipzig 1911), S. 54.

³ Glückauf 1913, 361.

⁴ Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 1887, 661, 707, 742, 771.

sein, daß der Aschengehalt der Kohle nicht ohne Einfluß auf die Ammoniakausbeute zu sein scheint. Ein Gehalt an Eisen wirkt oft schädlich, es scheint eine katalytische Zerstörung des Ammoniaks herbeizuführen. Nach *Schreiber*¹ gibt mit 3 Proz. CaO brikettierte Staubkohle beim Vergasen 20 Proz. NH₃ mehr.

Einen unzweifelhaft günstigen Einfluß auf die Ammoniakausbeute übt die Zufuhr von Wasserdampf während und nach der Entgasung aus, doch wird dadurch die Qualität des Gases natürlich sehr verschlechtert, man bringt Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure hinein. Es hat seine Anwendung für Gasanstalten deswegen nur beschränkt in Frage kommen können, dagegen macht man im Generatorbetriebe bei dem *Mondschen* und anderen Verfahren davon einen vorteilhaften Gebrauch und konnte, wie wir später sehen werden, dabei 50 bis 60 Proz. des Stickstoffs und darüber als Ammoniak gewinnen.

Auch die höhere Ammoniakausbeute in Kokereien ist darauf zurückzuführen, daß dort nassere Kohlen vergast werden und deswegen mehr Wasserdampf beim Entgasen sich entwickelt. Um einen guten Koks zu erzeugen, müssen die Kohlen möglichst von Gesteinsresten, Pyriten und ähnlichen Verunreinigungen befreit werden, was durch Waschen der Kohle geschieht. Dadurch hängt der in die Koksöfen gelangenden Kohle immer Wasser an, 10 bis 20 Proz. durchschnittlich etwa 12 Proz.

Die Wirkung des Wasserdampfes beruht wahrscheinlich auf zwei verschiedenen Ursachen. In den ersten Stadien der Vergasung oder der Vergasung bei niederer Temperatur überhaupt beruht sie wohl auf der Bildung von Wasserstoff aus dem Wasserdampf und der glühenden Kohle. Der Wasserstoff, als eines der Zersetzungsprodukte von Ammoniak, wirkt konservierend auf das Ammoniak. In dem späteren Stadium der Vergasung dürfte durch Einwirkung des Wassers auf die im Koks verbleibenden organischen oder anorganischen Stickstoffverbindungen Bildung von Ammoniak erfolgen.

Auf die Ausbeute von Ammoniak ist außerdem die Art des Ofenbetriebes von Einfluß. Das Ammoniak zersetzt sich bekanntlich bei den in Betracht kommenden Temperaturen von 900 bis 1300° schon sehr stark, und es ist bloß der großen Verdünnung mit dem übrigen Gase zu verdanken, daß überhaupt noch unzersetztes Ammoniak den Ofen verläßt. Es muß deshalb dafür Sorge getragen werden, daß die Gase rasch aus dem heißen Ofen entfernt werden. Das geschieht ja in Gasanstalten und Kokereien auch schon mit Rücksicht auf die Qualität des Gases. In Horizontalretorten und Schrägretorten, wo die entwickelten Gase in dem Zwischenraum zwischen der Füllung und der oberen, hoch erhitzten Retortenwand hinstreichen, wird mehr Ammoniak der Zersetzung anheimfallen, als in Vertikalretorten, wo die Kohlenschüttung den ganzen Querschnitt der Retorte ausfüllt und die entwickelten Gase von der Peripherie nach dem inneren kälteren Kern gedrängt werden und dort aufsteigen.

Zur Gewinnung des Ammoniaks wurde zuerst 1840 Waschen mit Säuren oder Salzlösungen vorgeschlagen von *Croll* und *Mallet*. Dann wollte man es

¹ Journ. f. Gasbel. 1906, 925.

durch Gips, der auf Horden ausgebreitet war, absorbieren¹. *Laming* verwandte zur Absorption mit Chlorcalcium und Eisensalzen getränkte Sägespäne. Auch Superphosphate wurden zur Absorption vorgeschlagen. Alle Verfahren

wurden wieder verlassen zugunsten des einfachen Waschens mit Wasser, das heute in Gasanstalten noch allgemein gebräuchlich ist, während in Kokeereien in neuester Zeit wieder das direkte Waschen der Gase mit Schwefelsäure in verbesserter Form zur Aufnahme kommt.

Die in den Ofen entwickelten Gase passieren zuerst die sog. Hydraulik, welche die größten Verunreinigungen und einen Teil des Teers und der flüchtigen, wasserlöslichen Verbindungen aufzunehmen bestimmt ist.

Dann werden die Gase mit Hilfe von Gassaugern der Teerreinigung zugeführt. Hierauf schreitet man zur Gewinnung von Ammoniak und später oder gleichzeitig von Cyan und zur Abscheidung von Schwefel.

Je nachdem man nun das Ammoniak, wie es früher allgemein üblich war, zuerst in Form einer wässrigen Lösung, dem sog. Gaswasser, abscheidet oder direkt aus den Gasen schwefelsaures Ammoniak erzeugen will, wird die Reinigung des Gases vom Teer nach Abkühlung desselben vorgenommen oder direkt hinter dem Ofen bei höherer Temperatur. Man bezweckt bei diesem letzten, dem sog. direkten Verfahren, das schwefelsaure Ammoniak gleich in fester Form zu gewinnen, muß also die Gase noch heiß mit Schwefelsäure waschen, um Kondensation von Wasser zu verhüten und das mit der verwendeten 60 gradigen Schwefelsäure eingeführte Wasser zu verdampfen.

Wir kommen darauf später zurück und wenden uns zunächst zu der älteren, in Gasanstalten noch fast allgemein üblichen Methode der indirekten Ammoniakgewinnung durch Niederschlagen als Gas-

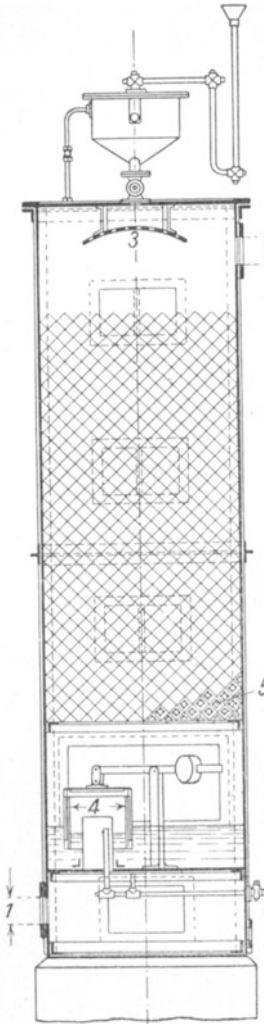


Fig. 4.

Kühlung des Gases, zuerst in Luft-, dann in Wasserkühlern vorhergegangen. Dieselbe soll nicht zu plötzlich sein, damit sich Teer und Wasser nicht in Nebelform ausscheiden, dessen Niederschlagen Schwierigkeiten machen würde. Von da gehen die Gase durch Teerscheider, deren verschiedenartige Bauart auf die Wirkung hinzielt, die Gase sich an Hindernisse stoßen zu lassen,

¹⁾ *Hutcheson*, Journ. of Gaslight. 1857, 467.

welche die Teerbläschen zum Platzen bringen und sich mit den dadurch abgeschiedenen Teertropfen beladen. In diesen Kühl- und Teerscheidenvorrichtungen schlägt sich gleichzeitig Wasserdampf nieder, welcher aus dem Gase schon einen Teil des Ammoniaks mitreißt.

Der Rest des Ammoniaks wird durch Wasser absorbiert, wozu verschiedenartige Apparate dienen, deren Prinzip ist, das Wasser dem Gas in möglicher feiner Verteilung entgegenzuführen und so eine große Berührungsfläche zwischen Gas und Wasser zu schaffen. Fig. 4 zeigt eine einfache Form eines feststehenden Ammoniakwäschers, mit einer Teerscheidung verbunden, im Durchschnitt und äußerer Ansicht. In größeren Gasanstalten oder Kokereien wird die Teerwäsche in getrennten, komplizierten Apparaten vorgenommen. Das Gas (Fig. 4) tritt bei 1 ein und bei 2 aus, das Wasser tritt bei 3 ein und rieselt über ein Gitterwerk von Holzstäben (5) langsam herab, dem aufsteigenden Gase entgegen

und reichert sich dabei mit dem Ammoniak an, welcher bei der Berührung mit dem Wasser gelöst wird. Das Ammoniakwasser sammelt sich im unteren Teile des Kühlers bis zu einer gewissen, durch einen Überlauf geregelten Höhe an. In diese Flüssigkeit taucht eine freischwebend aufgehängte und aus-

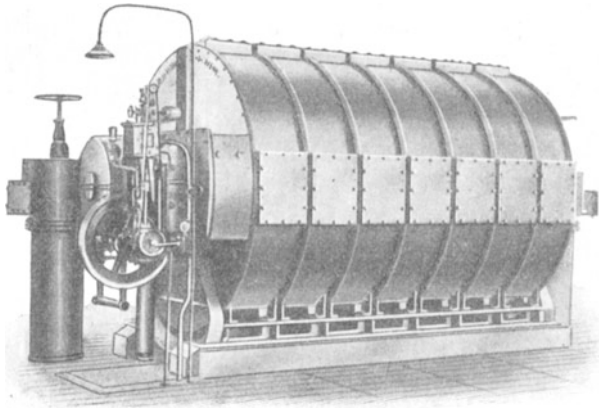


Fig. 5.

balancierte Glocke (4) mit doppelter, siebförmig ausgestalteter Wandung. Die Sieböffnungen sind derartig gegeneinander versetzt, daß das eintretende Gas nach dem Passieren der ersten Siebwand in vielen feinen Strahlen auf die zweite Siebwand an den Stellen zwischen den Löchern aufprallt und so die Teerabscheidung bewirkt wird.

Außer den feststehenden Ammoniakwäschern baut man auch solche mit rotierendem Gitterwerk, die sog. Standardwäscher. Es sind zylindrische, liegende Apparate (Fig. 5), durch Querwände in einzelne Kammern eingeteilt, die nur in der Mitte durch Öffnungen miteinander kommunizieren. Innerhalb der Kammern rotieren auf einer gemeinsamen Welle zwischen zwei Scheiben befestigte Pakete von Holzgitterwerk. Die eine der Scheiben ist voll, die andere hat eine zentrale Öffnung, welche mit der zentralen Öffnung der Kammern kommuniziert. Das Gas tritt zentral ein, durchstreicht nach der Peripherie zu das rotierende Holzgitterwerk und tritt in die nächste Kammer wieder zentral ein, usf. Der Wäscher ist nicht ganz bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt, welches in umgekehrter Richtung wie der Gasstrom von

Kammer zu Kammer übertritt. Beim Eintauchen in die Flüssigkeit benetzen sich die Gitterpakete, und das ihnen anhängende Wasser nimmt aus dem durchstreifenden Gase das Ammoniak auf. Beim weiteren Eintauchen wird die konzentrierte Ammoniaklösung wieder abgewaschen und in der unten stehenden Flüssigkeit verteilt. Der Wirkungsgrad dieser Standardwäscher ist ein sehr hoher. Es gelingt, das Ammoniak aus dem Gase bis auf einen Gehalt von 5 bis 10 g pro 100 cbm herauszuwaschen. Die Gitterpakete können leicht herausgenommen und gereinigt oder erneuert werden. Diese Wäscher haben für mittlere und größere Gasanstalten eine große Verbreitung gefunden.

Etwas anders gestaltet sich das Verfahren, wenn das Cyan mit einem Teile des Ammoniaks zusammen nach dem *Buebschen* Verfahren aus dem Gase entfernt wird. Wir werden dasselbe bei der Gewinnung von Cyanverbindungen (S. 159) näher beschreiben. Man wendet dabei meistens auch Standardwäscher an. Nur läßt man die Eisenvitriollösung, resp. der daraus entstehenden Verbindungen nicht kontinuierlich durch den Wäscher laufen, sondern pumpt sie je nach den Ergebnissen der Analyse oder nach äußeren Kennzeichen von Zeit zu Zeit weiter, bzw. entfernt sieschließlich. Es wird dabei ein Teil des Ammoniaks in Form von löslichem Ferrocyanammonium ein anderer als unlösliches Ferrocyanammonium und schließlich ein anderer als Ammonsulfat erhalten, letzteres durch Umsetzung von kohlensaurem Ammoniak mit Ferrosulfat.

Ein Teil des Ammoniaks wird auch bei der nassen Cyanwäsche nicht zurückgehalten und wird hinter derselben in einem besonderen Ammoniakwäscher niedergeschlagen.

Die auf einem dieser Wege erhaltene wässrige Lösung bildet, vereint mit den vom Teer befreiten durch Abkühlung des Gases erhaltenen Niederschlägen, das sog. Gaswasser.

In dem Gaswasser ist das Ammoniak gelöst in Verbindung mit den sauren Bestandteilen des Leuchtgases, vor allem Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Blausäure. Das sind die flüchtigen Anteile. Daneben kommen in wechselnder Menge vor Chlorammonium, Rhodanammonium, Ammonsulfat, -sulfid und thiosulfat, thiokohlensaures Ammonium und Ferrocyanammonium. Der Gehalt an Gesamtammoniak schwankt je nach den Betriebsverhältnissen zwischen 1 bis 3 Proz NH_3 , das Verhältnis zwischen flüchtigen und nichtflüchtigen Ammoniaksalzen variiert in weiten Grenzen und ist abhängig von der Zusammensetzung der entgasten Kohle.

Nebenstehende Tabelle gibt die Zusammensetzung einiger Gaswässer nach *Gerlach* (nach *Lunge*, Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks).

Die englischen Kohlen geben Gaswässer, die in ihrer Zusammensetzung denen aus Ruhr- und Saarkohlen nahestehen. Die Hauptmenge des Ammoniaks ist als Carbonat vorhanden, mit Ausnahme des Gaswassers der sächsischen Kohlen, die sich durch einen hohen Chlorgehalt von den übrigen Kohlen unterscheiden. Von diesen abgesehen beträgt das sog. fixe, d. h. in Form nicht flüchtiger Salze vorhandene Ammoniak etwa $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{5}$ des gesamten Ammoniaks.

Das rohe Gaswasser bildet kein Handelsprodukt, ein Transport ist bei dem geringen Gehalt an Ammoniak ausgeschlossen. Es wird daher in Gas-

anstalten und Kokereien gleich weiter verarbeitet, und zwar indem man es entweder durch Destillation und Verdichtung der Ammoniakdämpfe konzentriert zu dem sog. verdichteten Gaswasser oder indem man schwefelsaures Ammoniak für Dünge zwecke daraus herstellt.

Wir werden diese beiden Verarbeitungsarten, da sie integrierende Bestandteile der Gasanstalten und Kokereien bilden, gleich hier im Zusammenhange betrachten.

Außerdem stellt man auch in einzelnen, größeren Gaswerken und Kokereien gleich reines wässriges oder flüssiges, wasserfreies Ammoniak, kohlen-

Gehalt von 11 Gaswasser in g:

	Zwickauer Kohle	Zwickauer Kohle	Ruhr- Kohle	Saar- Kohle	Saar- Kohle
Gesamt-Ammoniak	12,09	9,40	18,12	15,23	3,47
Ammoniumthiosulfat	1,036	1,628	5,032	2,072	0,296
Schwefelammonium	0,340	0,646	6,222	3,468	1,428
Ammoniumcarbonat	4,560	7,680	33,120	} 33,763	5,856
Ammoniumbicarbonat	1,050	1,470	2,450		
Ammonsulfat	0,462	0,858	1,320	} 4,922	1,926
Chlorammonium	30,495	17,120	3,745		

saures Ammoniak und Salmiak her. Da diese Industrien schon den Charakter einer Verfeinerung haben, werden wir sie später im Zusammenhange mit der Herstellung raffinierter Ammoniaksalze betrachten.

Verarbeitung des Gaswassers auf schwefelsaures Ammoniak und verdichtetes Gaswasser.

In den ältesten Zeiten der Gasindustrie geschah die Herstellung des schwefelsauren Ammoniaks einfach durch Vermischen des Gaswassers mit Schwefelsäure und Eindampfen der erhaltenen Lösung zur Krystallisation. Man erhält aber so recht unreines Sulfat und muß, da die direkt erhaltenen Lösungen nur ungefähr 10 Proz. Ammonsulfat enthalten können, unverhältnismäßig große Mengen Wasser abdampfen, um zum festen Salz zu gelangen.

Man gab daher diese primitive Herstellungart bald auf und ging dazu über, das Ammoniak durch Erwärmen aus dem Gaswasser auszutreiben und in konzentrierter Schwefelsäure aufzufangen. Es ist dazu ein viel geringerer Dampfaufwand nötig, denn beim Sättigen von 50- oder 60grädiger Schwefelsäure mit Ammoniakgas, welches nicht zu viel Wasserdampf enthält, fällt Ammonsulfat gleich in fester Form aus, und der zum Austreiben des Ammoniaks nötige Dampf stellt nur einen Bruchteil der Menge dar, die zum Verdampfen des gesamten, das Ammoniak enthaltenden Wassers nötig ist. Mit Vorteil verwendet man zur Destillation, da es sich ja um Trennung zweier bei verschiedenen Temperaturen siedender Körper, des Ammoniaks und des Wassers, handelt, Kolonnenapparate an. Dieselben haben zwei Vorteile, die hier besonders ins Gewicht fallen, nämlich das Ammoniak möglichst frei von Wasserdampf zu liefern und den geringsten Dampfverbrauch zu haben.

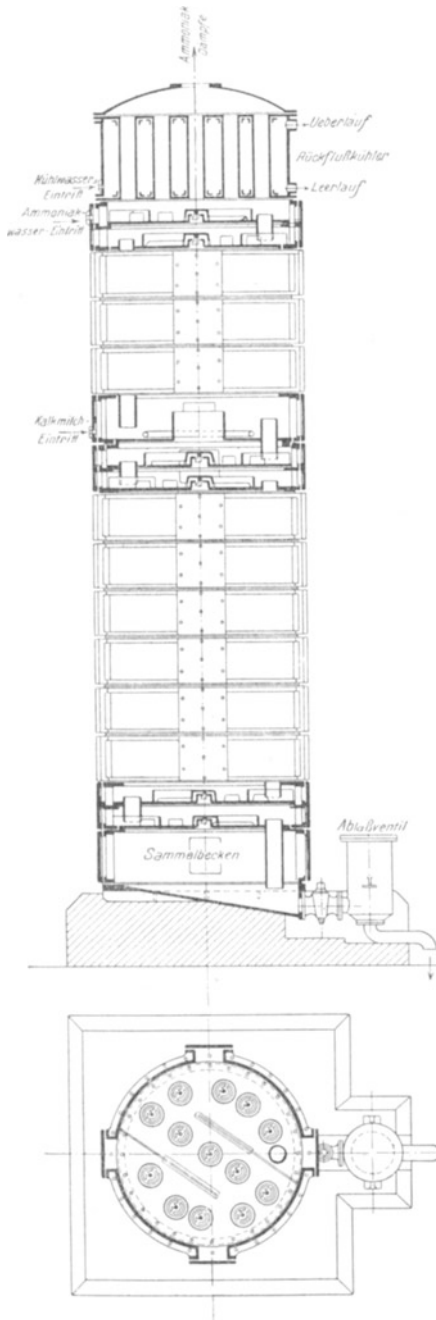


Fig. 6.

Durch Destillation allein würde man aus dem Gaswasser nur die flüchtigen Ammoniakverbindungen austreiben. Um auch das in Form nichtflüchtiger Salze vorhandene Ammoniak zu gewinnen, muß man es durch Zusatz basischer Verbindungen freimachen. Als solche benutzt man seiner Billigkeit wegen ausschließlich den Ätzkalk.

Dieser Zusatz von Ätzkalk bedeutet eine Schwierigkeit im Betriebe der Kolonnen, da der entstehende kohlensaure Kalk sich leicht absetzt und die Überläufe und andere Teile der Kolonnen verstopft. Es fallen daher die Fortschritte in der Industrie des schwefelsauren Ammoniaks wesentlich mit der fortschreitenden Verbesserung der Kolonnenapparate zusammen. Wir werden uns begnügen, an Hand einiger der heute gebräuchlichen Typen die Destillation des Gaswassers und die damit verbundene Gewinnung verschiedener Produkte betrachten.

Fig. 6 zeigt eine in Gasanstalten gebräuchliche Kolonne für größere Leistungen von *Carl Franke*, Bremen, in der üblichen Ausrüstung mit gezähnten Tauchglocken. Die Kolonne zerfällt in drei Teile. In dem oberen Teile werden aus dem Gaswasser, welches zunächst in einem Wärmeaustauschapparat mit dem Abwasser vorgewärmt wird, die flüchtigen Ammoniakverbindungen ausgetrieben. In dem mittleren Teile, dem Zersetzungsgefäß, wird durch eine in regulierbaren Intervallen arbeitende Pumpe Kalkmilch zugepumpt. Die nichtflüchtigen Ammoniaksalze werden hier unter gelindem Anwärmen mit Dampf zersetzt und zusammen mit den in der oberen Kolonne nicht völlig entfernten, flüchtigen Anteilen in dem dritten Teil des Apparates der unteren Kolonne völlig ausgetrieben. Der in der

Zeichnung nicht sichtbare Dampfeintritt befindet sich in dem unten befindlichen Sammelbecken. Die Entleerung der Kolonne erfolgt stoßweise durch ein vermittelst eines Schwimmers betätigtes Ablaßventil. Es geschieht dies deswegen, damit die Kalkbrühe in kräftigem Schusse herausgeschwemmt wird. Bei kontinuierlicher, daher langsamerer Entleerung würde sich viel Kalk zu Boden setzen und bald Verstopfungen hervorrufen.

In Kokereien sehr verbreitet sind die Kolonnenapparate von Dr. A. Feldmann, die zu den ältesten Konstruktionen in ihrer Art gehören und durch welche wohl zuerst in befriedigender Weise dies Problem der kontinuierlichen Destillation von Gaswasser unter Zusatz von Kalk gelöst wurde. Charakteristisch ist bei ihnen die Anwendung eines sehr geräumigen Zeretzungsgefäßes (*c*). Bei der älteren Ausführung (Fig. 7) ist der Teil der Kolonne, in welcher nach Zusatz von Kalkmilch die fixen Ammoniaksalze zerlegt werden, neben der Hauptkolonne angeordnet. In neueren Ausführungen (Fig. 8) sind alle drei Teile zu einem Ganzen vereinigt.

Über die historische Entwicklung der Ammoniakdestillation in Kokereien schreibt *Feldmann* folgendes¹:

Als im Jahre 1881 in Westfalen die ersten Koksöfen mit Gewinnung der Nebenprodukte gebaut wurden, wurde die Destillation der ammoniakalischen Flüssigkeiten noch fast ausschließlich in liegenden Kesseln mit direkter Feuerung betrieben. In den vollkommeneren Anlagen war das Zwickelsystem in Anwendung, bei welchem die Destillationsdämpfe des einen Kessels in einen

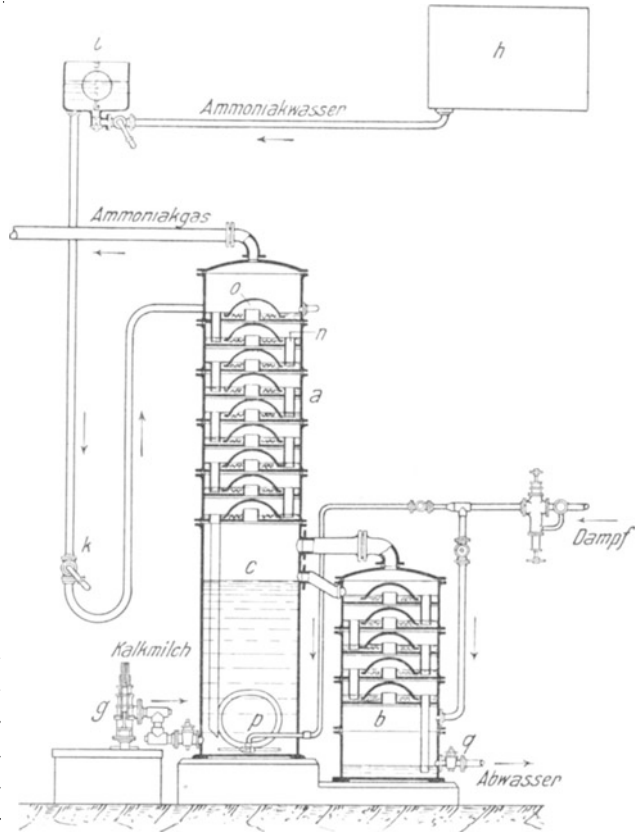


Fig. 7.

¹ Privatmitteilung, der wir hier Raum geben, da sie manches Interessante enthält.

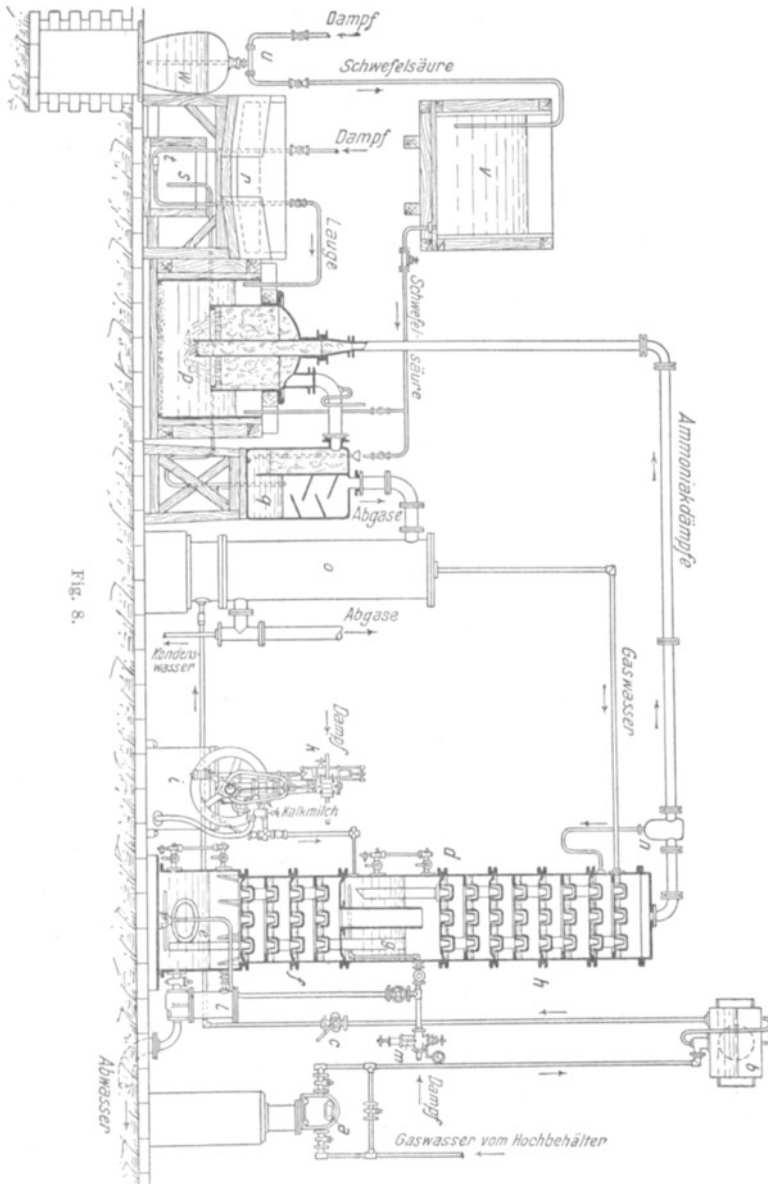


Fig. 8.

zweiten mit Ammoniakflüssigkeit gefüllten höher stehenden Kessel geleitet und von hier in die vorgelegte Schwefelsäure geführt wurden.

Als Sättigungsgefäße dienen verhältnismäßig hohe ausgebleite Holzkästen, die bis auf das Abzugsrohr für die Abgase mit einem Deckel dicht verschlossen waren.

Eine besondere Schwierigkeit für die Destillation der Ammoniakwässer bildete der Kalkzusatz, welcher erforderlich war, um aus den nichtflüchtigen

Ammoniakverbindungen das Ammoniak freizumachen. Bei der Destillation mit einem Kessel wurden erst die flüchtigen Ammoniakverbindungen abgetrieben und dann die Kalkmilch zugesetzt, bei dem Zweikesselsystem konnte der untere Kessel zu Beginn der Destillation mit dem nötigen Kalkzusatz versehen werden, da die flüchtigen Verbindungen bereits während der vorausgegangenen Charge im oberen Kessel abdestilliert waren. Die durch den Kalkzusatz verursachten Ansätze führten häufig zu einem Durchbrennen der Destillierkessel. Aus diesem Grunde ging man vielfach dazu über, die Destillation mit Dampf vorzunehmen. Eine große Unbequemlichkeit waren die großen Dimensionen, zu denen man gelangte, wenn es sich darum handelte, größere Mengen von Ammoniakwasser zu verarbeiten. Dabei pflegte man die letzten Anteile des Ammoniaks verloren zu geben, weil ihre Gewinnung mehr kostete, als ihr Wert betrug.

Kontinuierlich wirkende Apparate nach Analogie der Spiritus-Rektifikationsapparate waren schon seit 20 Jahren und länger zur Destillation von Ammoniakwässern versucht worden, aber sie hatten keinen Eingang in die Industrie gefunden, weil der nötige Kalkzusatz Verstopfungen der Destillationskolonne herbeiführte. *Solvay* hatte bereits für kontinuierlichen Betrieb einen liegenden Kessel konstruiert, um für seine Sodafabriken konzentriertes Ammoniakwasser zu erzeugen. Um die Kalkansätze zu vermeiden, wurde vielfach statt des Kalkzusatzes zur Zersetzung der fixen Ammoniakverbindungen Soda angewandt, was sich aber aus ökonomischen Gründen bald wieder verbot.

Anfang der achtziger Jahre wurde ein für kontinuierlichen Betrieb bestimmter Destillationsapparat von Dr. *Grüneberg* bekannt. Dieser Apparat bestand aus einem stehenden Destillierkessel mit seitlicher Feuerung. In dem oberen Teil des Kessels war ein Kalkgefäß vorgesehen und auf dieses eine Destillierkolonne zum Abtrieb der flüchtigen Ammoniakverbindungen gestellt. Der Apparat hatte in einigen Gasanstalten Eingang gefunden, vermochte aber den Ansprüchen der Industrie nicht zu genügen.

Im Jahre 1882 konstruierte dann *Feldmann* (D. R. P. 21 708) seinen Apparat zur kontinuierlichen Destillation ammoniakalischer Flüssigkeiten, welcher nun eine Reihe von Mängeln der bisherigen Konstruktionen beseitigte.

Das Wesen des *Feldmanns*chen Apparates (siehe Fig. 7) besteht darin, daß bei ihm das für den Abtrieb der flüchtigen Ammoniakverbindungen bewährte Kolonnensystem — Kammern mit Glocken und Überlaufrohren — auf den Abtrieb der im Apparat mit Kalk zersetzten Ammoniakflüssigkeit übertragen wurde, was sich nach Einschaltung eines besonderen Kalkzersetzungsgefäßes vollkommen bewährte und heute als ganz selbstverständlich erscheint, damals aber noch niemals ausgeführt war. Schon die ersten *Feldmanns*chen Apparate waren mit einem Regler für den Zulauf der Ammoniakflüssigkeit und mit einer Vorrichtung zur Anwendung gleichmäßiger Dampfspannung versehen, so daß sich die Destillation vollkommen gleichmäßig vollzog und in der abgetriebenen Ammoniakflüssigkeit nur Spuren von Ammoniak zurückblieben.

Mit Einführung der *Feldmannschen* Destillationsapparate begann die industrielle Anwendung des kontinuierlichen Destillationsverfahrens, welches heute in Gasanstalten wie Kokereien allgemein ist.

Gleichzeitig führte *Feldmann* in Deutschland bei der Sulfatfabrikation die offenen Sättigungskästen ein, bei denen die Ammoniakdämpfe unter einer Bleiglocke in die Schwefelsäure treten, so daß die Abgase unter der Glocke wie unter einem Gasometer eingeschlossen bleiben. Diese Einrichtung war in ähnlicher Form schon Anfang der 70er Jahre in einer holländischen Fabrik in Anwendung und außerdem — wahrscheinlich unabhängig von dieser — von *Chevalet* in Troyes in Frankreich und Belgien eingeführt. In Deutschland war sie unbekannt geblieben.

Die ersten kontinuierlich wirkenden Kolonnenapparate wurden 1885 auf den Dr. *Ottoschen* Anlagen auf Zeche Westphalia, Zeche Pluto bei Wanne u. a. für 15 cbm Leistung in 24 Stunden gebaut. Mit der Vergrößerung der Koksofenanlagen wuchs bald die Größe der Destillierapparate. Die 15-cbm-Apparate galten im Anfang trotz ihrer kompendiösen Form für groß, heute sind Kolonnenapparate mit einer Leistungsfähigkeit von 100 bis 200 cbm Ammoniakwasser in 24 Stunden nichts Außergewöhnliches mehr. — So weit *Feldmann*.

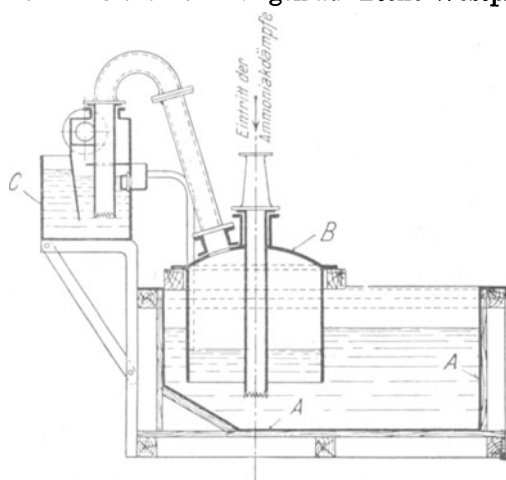


Fig. 9.

Beim Betrieb der Ammoniakdestillation soll das Abwasser der Kolonne bei gut geleitetem Betriebe nur einige tausendstel Prozente an Ammoniak enthalten.

Vom Gesamtammoniak gehen damit demnach zehntel Prozente verloren.

Die aus der Kolonne austretenden Dämpfe bestehen außer Ammoniak aus Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Blausäure und schwefliger Säure. Man leitet dieselben nun in Schwefelsäure von 50° oder 60° Bé, welche das Ammoniak absorbiert, die übrigen Gase aber unzersetzt hindurchtreten läßt.

Der dafür gebräuchliche Apparat (Fig. 9) besteht im wesentlichen aus drei Teilen: dem Sättigungskasten *A*, der Tauchglocke *B* mit dem Eintrittsrohr für Ammoniakdämpfe und dem Nachsättiger *C*. Der Sättigungskasten ist gewöhnlich ein mit Blei ausgelegter Holzkasten, die Tauchglocke und der Nachsättiger sind aus Hartblei.

Die aus der Destillierkolonne kommenden Ammoniakdämpfe treten durch das unten ausgezackte Tauchrohr in feiner Verteilung in die Säure ein, während die nichtabsorbierten Gase unter die Glocke treten, von hier in den etwas Schwefelsäure enthaltenden Nachsättiger gelangen und die letzten Reste von Ammoniak abgeben. Die aus CO_2 und H_2S bestehenden Abgase

werden in einen Schornstein geleitet oder in einer Feuerung verbrannt, in manchen Fabriken auch durch Eisenoxyd enthaltende Reiniger geleitet und so der Schwefel regeneriert und das Cyan gewonnen.

Das in dem Säurebade in fester Form ausfallende Ammonsulfat wird mit kupfernen Sieblöffeln ausgesoggt und auf einer Ablaufbühne abtropfen lassen. In größeren Betrieben entfernt man es durch einen Ejektor und trennt es schließlich noch durch Abschleudern in Zentrifugen von der Lauge (Fig. 10).

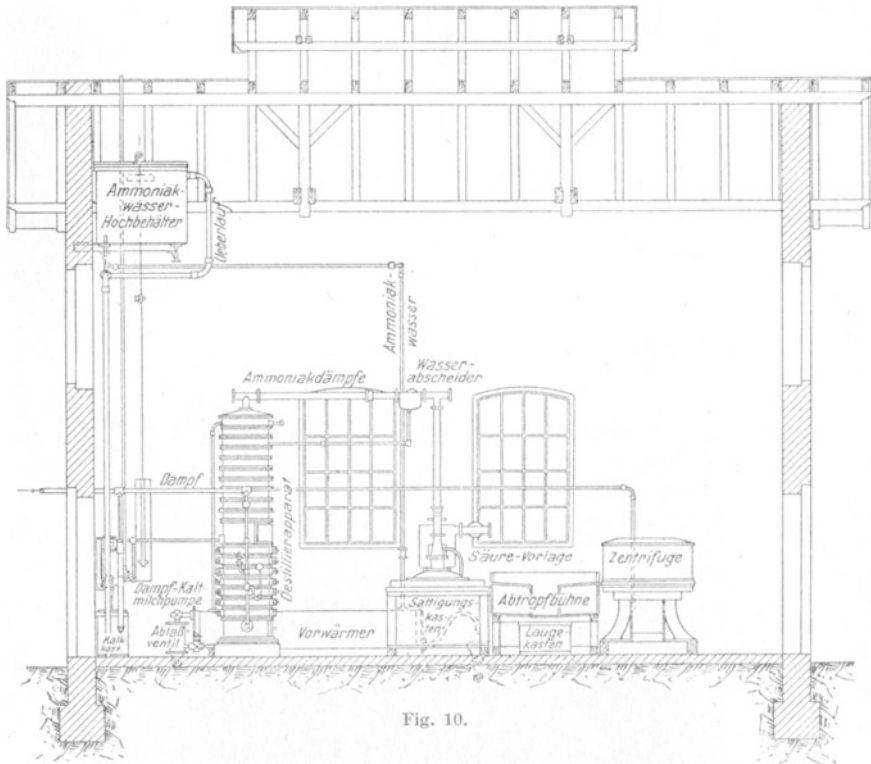


Fig. 10.

In Kokereien verwendet man meist geschlossene Ammonsulfatsättiger, die außerdem leichter ein kontinuierliches Arbeiten gestatten.

Umstehende Skizze (Fig. 11) zeigt einen in Kokereien üblichen Sättiger, System *Koppers*. Derselbe besteht aus einem zylindrischen Gefäß aus Hartblei oder verbleitem Eisen mit einer Vertiefung für das abgeschiedene Sulfat. 1 ist das Eintrittsrohr der NH_3 -Dämpfe, 2 das siebartig aus der unteren Seite ausgestaltete Verteilungsrohr. Die Abgase treten durch den Überschäumer 3 aus. Ein Ejektor 4 befördert den Salzschlamm durch Rohr 13 nach der Verteilungsrinne 6. Die Flasche 5 dient zur Entlüftung. Das in 7 abgeschleuderte Sulfat wird durch die Rinne 8 entleert, während die Schleuderlauge durch 9, 10, 11 in den Sättigungsapparat zurückkehrt. Fig. 12 zeigt den Ejektor mit Glocke in größerem Maßstabe.

Die Verarbeitung auf verdichtetes Gaswasser

ist meistens mit einer teilweisen Reinigung verbunden. Man entfernt aus dem rohen Gaswasser einen Teil der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs. Täte man es nicht, so würde man leicht Krystallisationen von kohlen-saurem Ammoniak bekommen, die sich durch Verstopfung der Rohrleitungen bald unangenehm fühlbar machen würden. Die Entfernung von CO_2 und H_2S geschieht vielfach durch Behandeln mit Kalkmilch. Man setzt die Kalkmilch aber nicht in der Abtreibekolonne zu, weil man sonst durch die Menge des kohlen-sauren Kalks sehr bald Verstopfungen in der Kolonne haben würde, sondern man leitet die aus der Kolonne entwickelten Dämpfe durch einen mit Kalkmilch gespeisten Wäscher (Fig. 13).

Oder man entfernt die Kohlen-säure und den Schwefelwasserstoff durch eine von der Destillierkolonne ge-trennt vorgenommene Vordestillation. Die beiden Gase entweichen nämlich

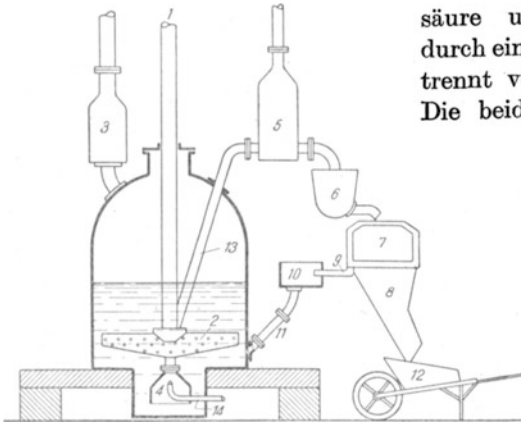


Fig. 11.

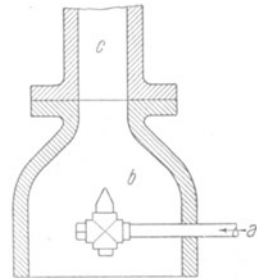


Fig. 12.

schon bei 80 bis 90° aus dem Gaswasser. Das hierbei mitgerissene Ammoniak fängt man wieder in rohem Gaswasser auf. Es kehrt also in den Prozeß zurück.

Nach dieser Operation tritt das CO_2 - und H_2S -arme Gaswasser nun in die Destillationskolonne, die gleicher Konstruktion ist, wie die vorher beschriebene. Das Verdichten der Ammoniakdämpfe geschieht in einem sog. Zellenkühler (Fig. 14), einer aus Kühlzellen und Verdichtungszellen bestehenden Kolonne. Beide Arten von Zellen alternieren miteinander. Durch die Kühlzellen leitet man von unten nach oben rohes Gaswasser, welches sich dabei vorwärmt, in den Verdichtungszellen streifen die Ammoniakdämpfe demselben von oben nach unten entgegen.

Man stellt das verdichtete Gaswasser in Konzentrationen von 20 bis 30 Proz. NH_3 her. Seine Anwendung ist beschränkt. Es dient zumeist in chemischen Fabriken zur Herstellung anderer Ammoniakverbindungen. Es ist, wie der Hergang bei der Fabrikation ergibt, nicht eine Lösung von freiem Ammoniak in Wasser, sondern immer noch zum großen Teil Carbonat und Sulfid. Nur die fixen Ammoniaksalze Chlorid, Sulfat, Rhodanid und Ferrocyanid fehlen.

Die direkte Gewinnung von Ammonsulfat aus den Gasen der trockenen Destillation von Steinkohle.

Das vorstehend beschriebene Verfahren, das Ammoniak aus Steinkohlengas zuerst durch Wasser auszuwaschen und aus dem Gaswasser das Ammoniak wieder abzudestillieren und in konzentrierter Schwefelsäure aufzufangen, hatte bis vor 10 Jahren die unbedingte Herrschaft nicht nur in den Gasanstalten, in

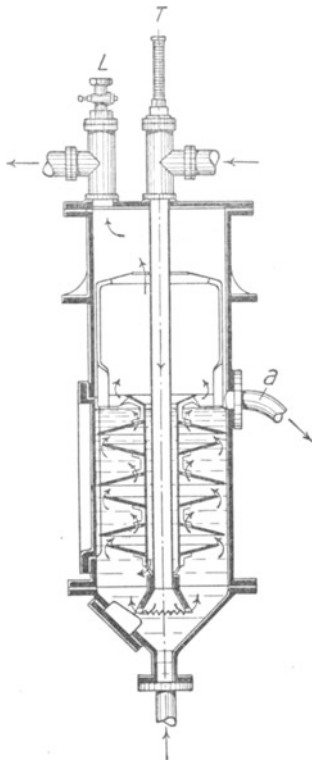


Fig. 13.

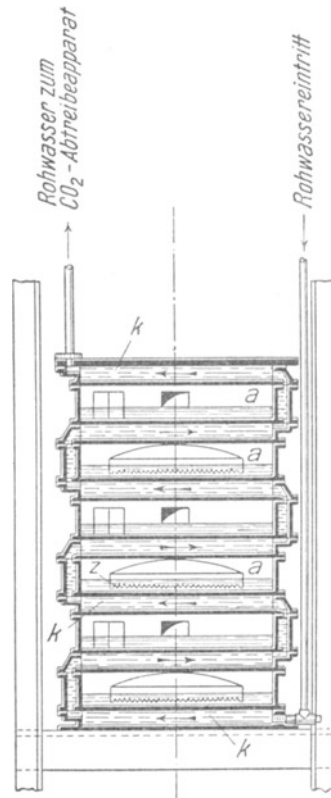


Fig. 14.

denen es zuerst entstanden war und wo es auch heute noch vorherrscht, sondern auch in den Kokereien, die es von den Gasanstalten übernommen hatten.

Immerhin ist das Verfahren vom ökonomischen Standpunkt nicht einwandfrei. Es bedingt einen ziemlich erheblichen Wasserverbrauch, man hat eine große Menge lästiger Abwässer, es geht bei der Absorption wie bei der Destillation Ammoniak verloren, und die Destillation des nur 1 bis 3 Proz. NH_3 enthaltenden Gaswassers erfordert ziemlich viel Dampf und außerdem Kalk.

Es war eine große Ersparnis zu erzielen, wenn es gelang, aus den Ofengasen, die ja das Ammoniak schon in Gasform enthalten, durch Waschen mit

Schwefelsäuren direkt Ammonsulfat, und zwar in fester Form zu gewinnen. So einfach dies im Prinzip erscheint, so waren in praxi doch erst verschiedene Schwierigkeiten zu überwinden, besonders für die Kokereien, die gerade an der Verbilligung des Ammonsulfats das meiste Interesse hatten.

Wie wir oben (S. 63) sahen, enthält die in den Kokereien zur Entgasung gelangende Kohle etwa 10 bis 20 Proz. Wasser, das Gas enthält infolgedessen neben dem Ammoniak bedeutende Mengen Wasserdampf, die sich beim Abkühlen des Gases niederschlagen. Der Taupunkt des Koksofengases liegt im allgemeinen etwa bei 80°. Würde man also das Waschen des Rohgases mit Schwefelsäure bei niedriger Temperatur vornehmen, so würde sich viel Wasserdampf kondensieren, so daß man wohl eine Lösung von Ammonsulfat, aber nicht direkt krystallisiertes Salz erhalten würde. Man müßte diese Lösung eindampfen, dadurch fiel aber der angestrebte Vorteil der Dampfersparnis wieder weg. Man muß also die Absorption des Ammoniaks bei etwa 80° vor sich gehen lassen.

Hierbei tritt aber wieder eine andere Schwierigkeit auf, nämlich die, das noch 80° heiße Rohgas vor dem Eintritt in den Schwefelsäurewäscher vom Teer zu befreien. Um ein weißes, verkäufliches Salz zu erhalten, ist aber die vorherige Entfernung des Teers Bedingung. Beigemischter Teer würde dem Salze natürlich eine unangenehme Färbung erteilen, es würde klebrig sein, was der Anwendung als Pflanzendünger hinderlich sein würde.

Nun ließ sich aber bei den früher üblichen Methoden eine gründliche Reinigung vom Teer nur bei Temperaturen unter 30° erreichen. Es galt also hier zunächst den Hebel der verbessernden Erfindung anzusetzen.

Brunk, Dortmund (D. R. P. 167 022) gelang es zuerst 1903 mit Hilfe der Zentrifugalkraft den Teer aus den heißen Gasen abzuscheiden und damit die Möglichkeit der Teerscheidung bei höherer Temperatur zu dokumentieren. Doch erfüllte sein Verfahren die gehegten Erwartungen nicht ganz, und trotzdem er bei etwa 160° zentrifugierte, fiel die Temperatur des Schwefelsäurebades fortwährend, so daß mit künstlicher Erwärmung nachgeholfen werden mußte.

Aber die Anregung war einmal gegeben, und die direkte Gewinnung wurde bald von anderen Seiten mit Erfolg durchgeführt.

Dr. Otto & Comp. bewirken die Abscheidung der Teernebel durch intensives Waschen mit Teer oder Teerwasser vermittelt eines Strahlapparates. Fig. 15 zeigt eine Teer- und Ammoniakgewinnungsanlage nach diesem System. Die von den Öfen kommenden Rohgase werden auf Temperaturen zwischen 100 bis 200° abgekühlt und strömen durch den Teerstrahlapparat, durch welchen eine Zentrifugalpumpe in stetem Kreislauf Teerwasser drückt. Durch die innige Berührung von Teer, bzw. teerigem Gaswasser und Gas findet eine technisch vollkommene Entteerung des Gases statt. Der abgeschiedene Teer wird nach entsprechender Kühlung wieder zum Speisen des Teerstrahlapparates benutzt. Wesentlich ist, daß die Teerscheidung bei Temperaturen nahe dem Taupunkt des Gases (etwa 76°) stattfindet, deswegen ist in die Druckleitung des Teerwassers ein Wärmeaustauschapparat ein-

gebaut, welcher gestattet, die Temperatur des umlaufenden Teerwassers zu regeln.

Das teerfreie heiße Gas tritt mit seinem Gehalt an Wasserdampf und Ammoniak in den geschlossenen Sättiger, der zur Hälfte mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist, resp. mit einem Gemisch von 60grädiger Schwefelsäure und Ammonsulfat - Mutterlauge. Durch die Reaktionswärme wird die Temperatur im Bade so hoch gehalten, daß eine Verdünnung durch aus dem Gase niedergeschlagenes Wasser nicht eintreten kann. Wärmeaustauschapparate, die in die Gaszugangsrohre eingebaut sind, gestalten übrigens, die Temperatur des eintretenden Gases zu regeln.

Das abgeschiedene Ammonsulfat wird von Zeit zu Zeit durch einen Ejektor herausbefördert und zentrifugiert. Die Schleuderlauge geht in den Sättiger zurück.

Das so erhaltene Ammonsulfat soll rein weiß sein und einen Mindestgehalt von 25,25 Proz. NH_3 bei etwa 0,2 Proz. freier Schwefelsäure haben, und ohne vorherige Trocknung direkt lagerfähig sein.

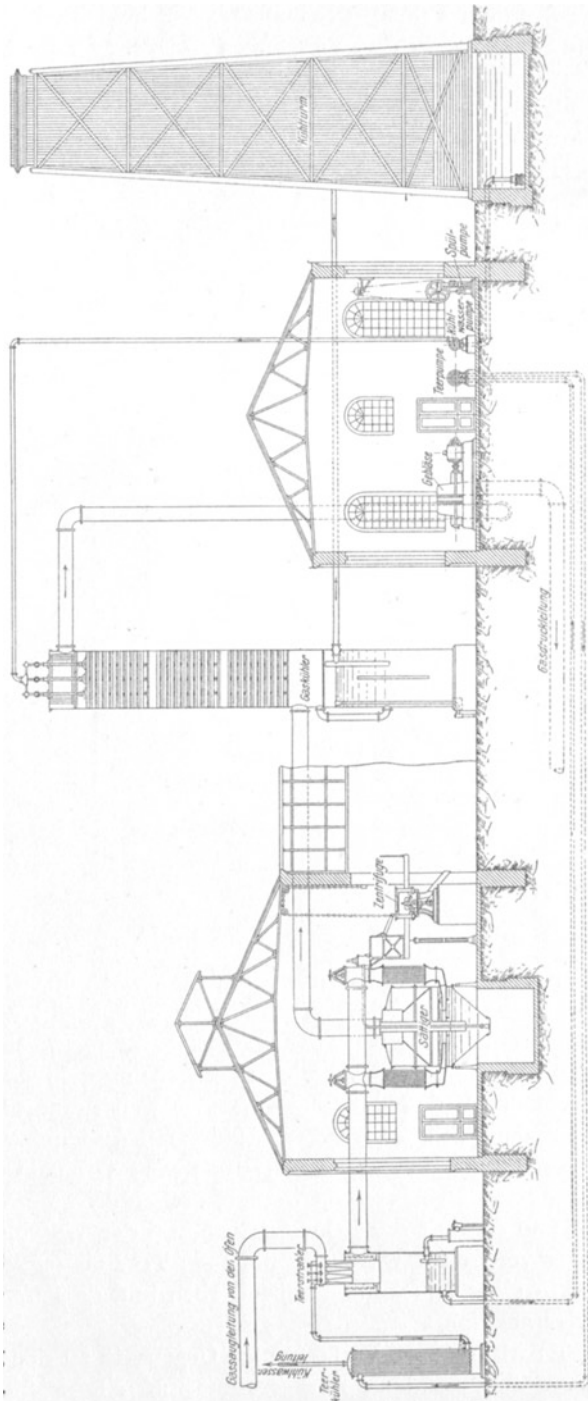


Fig. 15.

Auf dem Prinzip der heißen Teerscheidung beruhen auch die Verfahren von *Semet-Solvay* und von *Simon Carvès*. Letzterer wendet wie *Brunk* die Zentrifugalkraft zum Abscheiden des Teeres unter Einführung eines Regens von Teer. *Semet-Solvay* wäscht die Gase bei etwa 80° in einer Kolonne, die mit warmem Teer berieselt wird.

Dazu ist noch ein Verfahren der *Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-A.-G.* gekommen, bestehend im Auswaschen mit Teer in einem einfachen Glockenwäscher, dessen Wirkungsweise aus Fig. 16 ersichtlich ist.

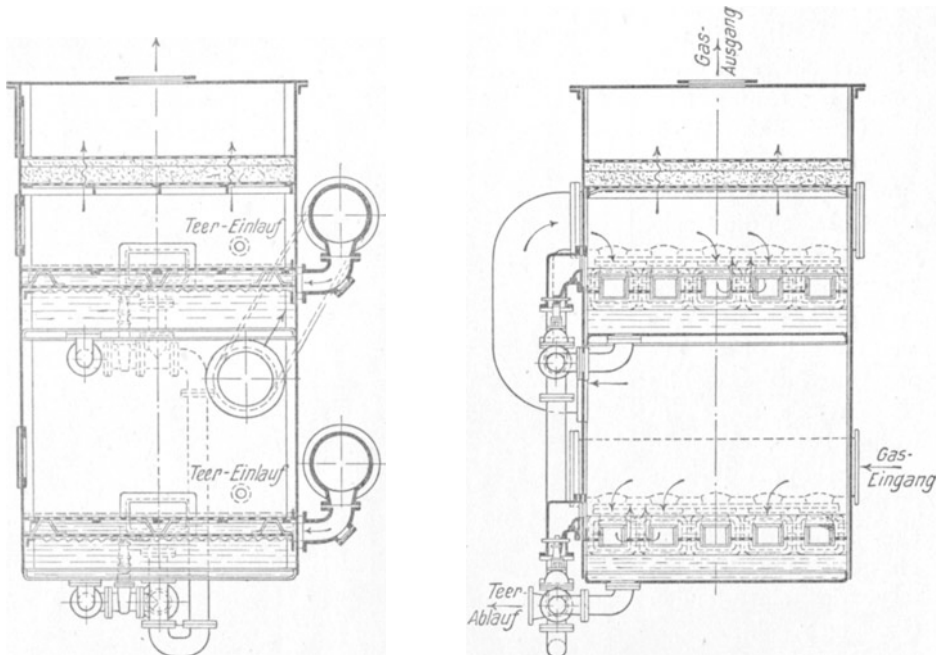


Fig. 16.

Neben diesen „unmittelbaren“ Ammonsulfat-Gewinnungsverfahren, bei welchen das Niederschlagen des Ammoniaks durch Wasser und Wiederabtreiben des gewonnenen Ammoniakwassers ganz fortfällt haben eine Reihe sog. „halb unmittelbarer“ Verfahren Verbreitung gefunden. Das Wesen derselben besteht darin, daß die Gase zuerst so weit heruntergekühlt werden, daß der Teer und ein Teil des Wassers, beladen mit Ammoniak, sich auscheiden und die Gase dann in Wärmeaustauschapparaten vor dem Eintritt in die Sättiger wieder so weit vorgewärmt werden, daß eine Verdünnung des Bades nicht eintritt und das mit der Schwefelsäure und der Waschlauge eingeführte Wasser wieder verdampft wird. Das mit dem Teer ausgeschiedene Ammoniakwasser wird in einer Hilfskolonne abgetrieben und dem Gasstrom vor dem Sättiger wieder zugeführt

Es wird diesen Verfahren im Gegensatz zu den rein unmittelbaren eine bessere Teerscheidung nachgerühmt und eine leichtere Regulierbarkeit des

Betriebes¹. Es gehören hierher das Verfahren von *H. Koppers*, das der Zeche *Mont Cenis* und von *Mallet*. Die Unterschiede dieser Verfahren untereinander sind nicht prinzipieller Natur, sondern beziehen sich mehr auf Ausgestaltung der Apparate und Wärmeökonomie.

Das älteste und am meisten verbreitete Verfahren von *Koppers* gestaltet sich folgendermaßen (siehe Fig. 17). Das von den Öfen kommende Rohgas tritt zunächst in den Wärmeaustauscher *a*, in welchem es vorgekühlt wird und dabei seine Wärme zum Teil an Gas abgibt, welches schon von Teer befreit ist. In den beiden Kühlern *b* wird das Gas nun völlig heruntergekühlt und von dem Gassauger *e* durch den Teerscheider *d* wieder in den Wärmeaustauschapparat *a*

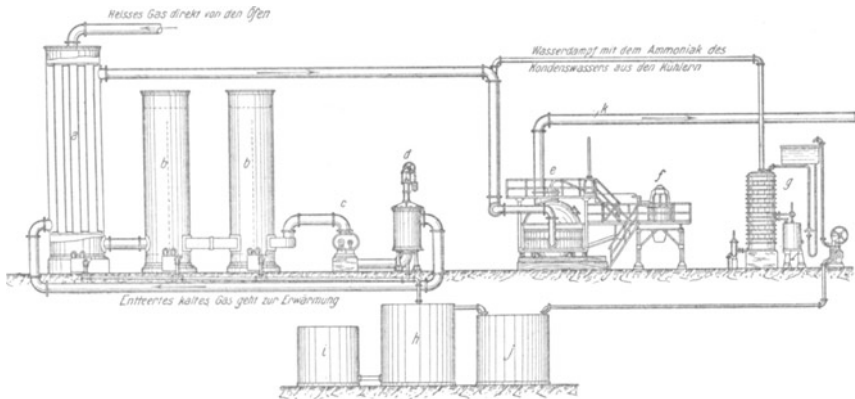


Fig. 17.

zurückgedrückt, wo es sich wieder auf 65 bis 70° erwärmt. Das in den Kühlern abgeschiedene Kondensat wird in dem Scheidebehälter *h* vom Teer getrennt und in der Abtreibekolonne *g* das Ammoniak abdestilliert und in die Gasleitung vor dem Sättiger zurückgeführt.

Die Temperatur im Sättiger (*e*) ist niedriger, wie bei dem *Ottoschen* Verfahren, infolgedessen enthält das Ammonsulfat etwas mehr Feuchtigkeit. Anderer seits wird ihm eine schön weiße Farbe nachgerührt.

Das *Mont-Cenis*-Verfahren, so genannt, weil es auf der Zeche *Mont Cenis* in Sodingen bei Herne ausgearbeitet und ausprobiert wurde, ist auch ein halbdirektes Verfahren. Es unterscheidet sich von dem *Kopperschen* Verfahren dadurch, daß es auf die Wärmeaustauschapparate verzichtet. Das Gas wird auf 30 bis 35° heruntergekühlt, dann im *Pelouze*-Wäscher entteert und in den Sättiger geleitet. Das ammoniakhaltige Kondensat wird in einem Kolonnenapparate abdestilliert und die entweichenden Ammoniakdämpfe in einem Stickflußkühler möglichst von Wasserdampf befreit — hierauf wird besonders Wert gelegt — und dann mit den Gasen vermischt in den Sättiger geleitet. Durch die Neutralisation erhöht sich die Wärme im Sättiger um 8 bis 12° und wird so hoch gehalten, daß eine Kondensation von Wasserdampf nicht eintreten kann.

¹ Fürth, Journ. f. Gasbel. 1910, 1030.

Auch bei dem *Mallets*chen Verfahren passieren die Gase zuerst einen Kondensator, indem bei etwa 20° sämtlicher Teer und viel Ammoniakwasser niedergeschlagen wird. Danach passieren die Gase einen Säureturm, in welchem alles Ammoniak zurückgehalten wird. Das Kondensat wird abgetrieben und das entwickelte Ammoniak in einen Sättiger geleitet, der mit angereichertem Gemisch von Ammonsulfatlösung und freier Schwefelsäure aus dem Säureturm gespeist wird.

Man wirft den direkten und halbdirekten Verfahren vor, daß sie die Verunreinigungen, besonders die Kohlensäure und den Schwefelwasserstoff in dem Gase belassen, welche bei der Kondensation mit Wasser und der getrennten Abtreibung nach dem alten Verfahren völlig aus dem Gase entfernt wurden. Es macht sich dies unangenehmbar bemerkbar, wenn das Koksofengas, wie dies heutzutage meist der Fall ist, zum Betriebe von Gasmaschinen verwandt

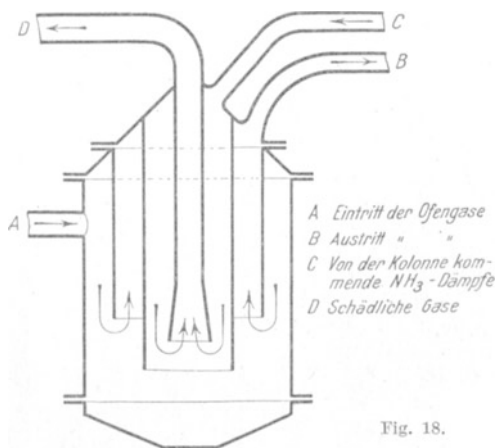


Fig. 18.

wird. *Collin* will diesen Übelstand vermeiden¹, indem er die beim Abtreiben des Kondensats erhaltenen Dämpfe zwar demselben Sättiger zuführt, den die Ofengase passieren, aber in der Weise, daß die dabei entwickelten schädlichen Gase sich mit dem übrigen Gase nicht mischen und durch eine besondere Leitung dem Kamin zugeführt werden (Fig. 18).

Die Gasanstalten haben sich den direkten wie halbdirekten Ammonsulfat - Gewinnungsverfahren gegenüber bisher abwartend verhalten.

Es hat dies seinen Grund einerseits in der geringeren Beweglichkeit der meist kommunalen Anstalten einschneidenden Neuerungen gegenüber, dann aber auch darin, daß die Entfernung des Naphthalins bei diesen neuen Verfahren offenbar noch nicht in ganz zufriedenstellender Weise gelungen ist. Für die Leuchtgasanstalten mit ihren weitverzweigten Rohrnetzen würde aber eine schlechte Reinigung von Naphthalin eine große Kalamität bedeuten. Auch fällt die Ersparnis im Ammoniakbetriebe für die Gasanstalten nicht so sehr ins Gewicht wie für die Kokereien, für die überhaupt das Ammoniak eine weit größere Rolle spielt. Das Verhältnis ergibt sich aus den von *Rau*² veröffentlichten Zahlen über den durchschnittlichen Erlös, welchen Gasanstalten und Kokereien aus ihren verschiedenen Produkten ziehen, ausgedrückt in Prozenten des Gesamterlöses:

Aus Gas	75 Proz.	— Proz.
„ Koks	20 „	72 „
„ Teer	2 „	5 „

¹ Nach *Heck*, Stahl u. Eisen 1913, 982, 1020.

² Stahl u. Eisen 1910, 1283.

Aus Ammoniak	3 Proz.	15 Proz.
„ Cyan	0,3 „	— „
„ Benzol	— „	8 „

Es haben dementsprechend denn auch die direkten Verfahren ihrer größeren Rentabilität wegen in Kokereien bereits eine große Verbreitung gefunden, obwohl ihre Anfänge nur etwa 10 Jahre zurückliegen. Nach *Rau* (a. a. O.) waren nach dem *Ottoschen* Verfahren im Jahre 1910:

in Deutschland	{	653 Öfen im Betrieb
		1000 „ „ Bau
im Ausland	{	284 „ „ Betrieb
		390 „ „ Bau

Koksöfen mit *Kopperscher* Sulfatgewinnung waren 1910

in Deutschland	{	775 Öfen im Betrieb
		105 „ „ Bau
im Ausland	{	80 „ „ Betrieb
		914 „ „ Bau.

Nach Mitteilung der Firma *Heinrich Koppers* in Essen waren 1913 bereits über 9000 Koksöfen mit einer täglichen Erzeugung von etwa 20 Millionen cbm Gas mit der *Koppersschen* Ammonsulfatgewinnung ausgerüstet.

Nach *Berthelot*¹ hat sich in Deutschland vorwiegend das *Brunk-Ottosche* Verfahren eingeführt, während in Frankreich die halbdirekten Verfahren eine mindestens ebensogroße Verbreitung gefunden haben sollen.

Kritische Studien über diese Frage finden sich bei *Hilgenstock*², *Fürth*³, *Pfudel*⁴, *Meyen*⁵, *Schreiber*⁶, *Ohnesorge*⁷, *Berthelot*⁸, *Heck*⁹.

Gewinnung von Ammonsulfat mit Hilfe des in den Rohgasen enthaltenen Schwefels.

Die neusten Bestrebungen der Nebenproduktenindustrie sind darauf gerichtet, sich von dem Bezuge von Schwefelsäure freizumachen, und den Schwefel der Steinkohle, bzw. die im Gas enthaltenen Schwefelverbindungen für die Gewinnung des Ammonsulfats dienstbar zu machen. Das hauptsächlichste Vergasungsprodukt des Schwefels, das einzige, was uns hier interessiert, ist der Schwefelwasserstoff. Daß im allgemeinen genug Schwefel vorhanden ist, um Ammonsulfat zu bilden, wozu theoretisch 32 Schwefel auf 28 Stickstoff oder 115 auf 100 nötig sind, ergibt sich aus der durchschnittlichen Zusammensetzung der Gaskohlen, für welche *Drehschmidt*¹⁰ folgende Grenzwerte gibt:

¹ Rev. de Métallurgie 1913, 1000.

² Stahl u. Eisen 1909, 1644.

³ Journ. f. Gasbel. 1911, 1030.

⁴ Journ. f. Gasbel. 1911, 1292.

⁵ Zft. f. Berg- u. Hüttenw. 1911, 18.

⁶ Zft. f. angew. Chemie 1912.

⁷ Daselbst 1913, I, 393.

⁸ Revue de Métallurgie 1913, 1010, 1098.

⁹ Stahl u. Eisen 33, 777, 817.

¹⁰ Journ. f. Gasbel. 1904, 677.

Gaskohle aus	100 Teile Steinkohle enthalten:				
	Kohlenstoff	Sauerstoff	Wasserstoff	Schwefel	Stickstoff
England . .	75,32 bis 86,21	5,53 bis 17,16	3,18 bis 5,88	0,97 bis 3,93	1,10 bis 1,94
Westfalen .	81,19 „ 84,63	7,61 „ 10,48	4,30 „ 5,03	0,69 „ 2,73	1,42 „ 1,85
Schlesien . .	75,27 „ 86,22	6,29 „ 15,63	3,54 „ 5,94	0,78 „ 2,79	1,02 „ 1,76

Nicht zu vergessen ist dabei, daß ja, wie wir früher (S. 62) ausführten, nur ein Teil des Stickstoffs, etwa 13 bis 27 Proz., im Ammoniak übergeführt werden bei der Entgasung.

Burkheiser (Broschüre) gibt folgende Durchschnittszahlen für das Ausbringen an Haupt- und Nebenprodukten pro 1000 kg Kohle¹:

Gas	136,00 kg (= 300 cbm)
Koks	760,00 „
Teer	48,00 „
Ammoniak	2,40 „ (= 9,6 kg Sulfat)
Cyanstickstoff	0,28 „
Kohlensäure	2,10 „
Schwefelwasserstoff	3,42 „
Wasser und Verlust	47,80 „
	1000,00 kg

Ammoniak und Schwefelwasserstoff sind 34 : 34 äquivalent, zu gleichen Teilen, es ist danach noch ein Überschuß von Schwefel vorhanden. Das Problem bestand nun darin, diesen Schwefelwasserstoff in schweflige Säure überzuführen und mit Hilfe dieser schwefligen Säure Ammonsulfat zu erzeugen. Dabei sollte aber die vorherige Überführung der schwefligen Säure zu Schwefelsäure umgangen werden, da gerade infolge der hohen Anlagekosten der Schwefelsäurefabriken der Preis der Säure im Verhältnis zum Preise des Ausgangsmaterials ein sehr hoher ist.²

Andererseits konnte man sich an der Bildung des leicht herzustellenden Ammoniumsulfits nicht genügen lassen, da dasselbe infolge der hohen Dampftension seiner beiden Komponenten ein sehr unbeständiges Salz ist, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur andauernd Ammoniak und schweflige Säure abgibt, ähnlich dem in dieser Beziehung mehr bekannten kohlen-sauren Ammoniak.

Die Idee, schweflige Säure zur Bindung des Ammoniaks heranzuziehen, ist an sich nicht neu. Zum erten Male findet sie sich bei *Laming* in einem englischen Patent vom Jahre 1852. *Mariotte*³ wollte dem Leuchtgase Kiesröstgase zuführen und dann das Sulfat in Skrubbern mit Wasser niederschlagen. *Addie* (engl. P. 4758/1882) wollte ein ähnliches Verfahren für Hochofengase anwenden.

Indessen erwiesen sich alle diese Verfahren in dieser rudimentären Form nicht als lebensfähig und wurden wieder verlassen, um nun erst in neuester Zeit aus dem Gesichtspunkte des Ersparens der Schwefelsäure und Heran-

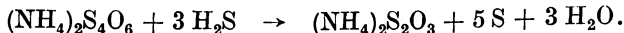
¹ Nach *Knublauch*, Kalender für das Gas- und Wasserfach 1908.

² *Feld*, Zft. f. angew. Chemie 1912, 705.

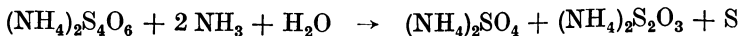
³ Journ. of Gaslight. 1876, 381.

ziehung des Schwefels der Kohle zur Bildung von schwefliger Säure von verschiedenen Seiten wieder aufgenommen zu werden.

*Walther Feld*¹ suchte die Aufgabe durch das sog. Polythionatverfahren zu lösen. Die dabei stattfindenden Reaktionen sind äußerst verwickelter Natur; das Wesentliche dabei ist folgendes. Wir folgen dabei der *Feld*schen Veröffentlichung. Ammoniumtetrathionat $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{O}_6$ geht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff in Ammoniumthiosulfat über unter Abscheidung von Schwefel:



Bei Einwirkung von Ammoniak findet die Reaktion statt:

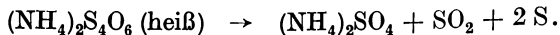


und bei Einwirkung von Ammonsulfid:

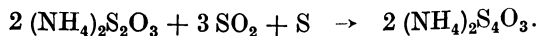


Es absorbiert also eine Lösung von Tetrathionat sowohl Schwefelwasserstoff wie Ammoniak, sowohl einzeln wie zusammen unter Bildung von Thiosulfat und Schwefel und bei Einwirkung von Ammoniak auch gleichzeitig von Ammonsulfat.

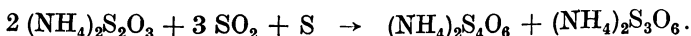
Ammonsulfat bildet sich auch bei Erhitzen der Lösung von Tetrathionat



Das nach den obigen Gleichungen gebildete Ammoniumthiosulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, läßt sich nun durch Einwirkung von schwefliger Säure und Schwefel wieder in Tetrathionat zurückverwandeln

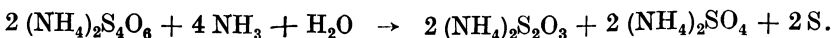
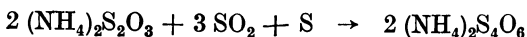


Daneben bildet sich trithionsaures Ammonium

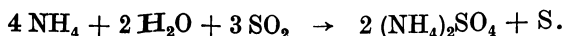


Die schweflige Säure wird leicht durch Verbrennen des bei den ersten Umsetzungen erhaltenen Schwefels erzeugt.

Betrachtet man, von der Absorption des Schwefelwasserstoffs absehend, nur die Einwirkung von schwefliger Säure auf Ammoniak in ihrem Endresultat, so verläuft sie folgendermaßen:



oder zusammengezogen, unter Auslassung der Zwischenreaktionen:

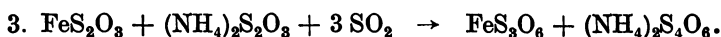
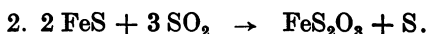


Eine gewiß sehr interessante Reaktionsfolge, aber es scheint, daß in Wirklichkeit die Umsetzungen nicht so glatt vor sich gehen und durch viele Nebenreaktionen das praktische Ergebnis in Frage gestellt wird. Jedenfalls

¹ Zft. f. angew. Chemie, 1. c.; D. R. P. Anm. F 31 742 (1911).

ist die Ausführung des Verfahrens, über welches *Walther Feld* andernorts¹ nähere Angaben gemacht hat — es würde uns zu weit führen, darauf weiter einzugehen — recht kompliziert und erfordert eine sehr sorgfältige und sachkundige Überwachung.

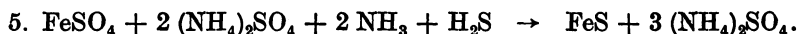
Ein etwas modifiziertes Verfahren, welches *Feld* jetzt verlassen zu haben scheint, beruht in der Anwendung von Eisensalzen bei dem Polythionatverfahren. Wir folgen der Darstellung, die *Feld*² darüber gibt. Es wird durch folgende Reaktionsfolge charakterisiert:



Das so erhaltene Gemisch von trithionsaurem Eisen und tetrathionsaurem Ammonium zerfällt beim Erhitzen nach der Gleichung:



Endlich:



Feld sagt weiter:

Das Verfahren besteht darin, daß die Gase, welche Ammoniak und Schwefelwasserstoff enthalten, mit einer Eisenthiosulfatlösung gewaschen werden. Unter Absorption von Ammoniak und Schwefelwasserstoff fällt Schwefeleisen aus. Letzteres wird durch schweflige Säure wieder zu Eisenthiosulfat gelöst, und dieses wieder zur Gasbehandlung benutzt. Bei mehrmaliger abwechselnder Behandlung mit Gas und mit schwefliger Säure nimmt der Gehalt an Ammoniumsalz derart zu, daß sich die Verarbeitung der Lauge auf Ammonsulfat lohnt. Nun führt man die Thiosulfate durch Behandlung mit schwefliger Säure und gleichzeitigem oder nachträglichem Kochen nach 3 in Polythionate und dann nach 4 in Sulfate über, wobei ein Teil der schwefligen Säure wieder frei wird und Schwefel in körniger Form sich ausscheidet. Der Schwefel wird von der Lauge getrennt und zu schwefliger Säure verbrannt. Die Sulfatlauge wird nach 5 nochmals mit Rohgas behandelt, wobei Eisen als Schwefeleisen gefällt wird. Die von dem Schwefeleisen getrennte Ammonsulfatlauge wird eingedampft.

Das Verfahren soll nach *Feld* in einem Gaswerk und in einer Kokerei mit Tagesproduktionen von 60 000 bis 70 000 cbm Gas betrieben werden und sich als durchführbar erwiesen haben. Eine Schwierigkeit soll nach *Feld* darin bestehen, daß sich unter gewissen Bedingungen, und zwar wenn Eisenthiosulfat und Eisenpolythionat enthaltende Lauge in der Wärme mit Eisenmonosulfid und freiem Schwefel in Berührung tritt, Eisenbisulfid, FeS_2 , sich bildet, welches in schwefliger Säure unlöslich ist und daher nicht in das Verfahren zurückgeführt werden kann.

Über die mit den *Feld*schen Verfahren gemachten praktischen Erfahrungen ist genaueres bisher nicht bekannt geworden. Nach Angabe von *Reichel*³ wird das Verfahren in der Gasanstalt Königsberg angewendet.

¹ „Chemie“ 1913, Nr. 1513.

² Zft. f. angew. Chemie 1912, 708.

³ Stahl u. Eisen 1913, 982, 1028.

Es werden 38 Proz. des in den Gasen enthaltenen Schwefelwasserstoffs ausgewaschen. Die Ammoniakausbeute soll von 1,75 k auf 2,30 k, die Cyan- ausbeute von 0,44 auf 0,90 k für die Tonne vergaster Kohle gehoben sein. Bei einer jährlichen Vergasung von 62 000 t Kohlen soll ein Mehrgewinn von 40 000 Mk. erzielt sein. Andere Fachleute standen dem Verfahren noch skeptisch gegenüber. Ohne Zweifel werden in kurzer Zeit genügend praktische Erfahrungen vorliegen, um ein Urteil über das theoretisch außerordentlich interessante Verfahren bilden zu können. Ein nicht zu unterschätzender Vorteil des *Felds*chen Verfahrens würde jedenfalls sein, daß mittelst desselben aus schwefliger Säure tatsächlich gleich Sulfat erzeugt wird und nicht Sulfit.

Ein anderes Verfahren, bei welchem allerdings zunächst Ammoniumsulfit entsteht, wurde von *Burkheiser* ausgearbeitet. Nach dem D. R. P. 212 209 wird das von Teer, aber nicht von Ammoniak befreite Gas über Sauerstoff abgebende Substanzen geleitet, z. B. Raseneisenerz, bei Temperaturen, bei welchen die im Gase enthaltenen Schwefelverbindungen zu SO_2 oder SO_3 oxydiert werden, die sich dann mit dem Ammoniak sofort zu Ammoniumsulfit oder -sulfat verbinden. Die Regenerierung des Eisenoxydhydrats erfolgt entweder periodisch oder dauernd, indem man dem Gase etwas Luft zumischt. War vorher Ammoniak durch Kühlung ausgeschieden, so wird es den

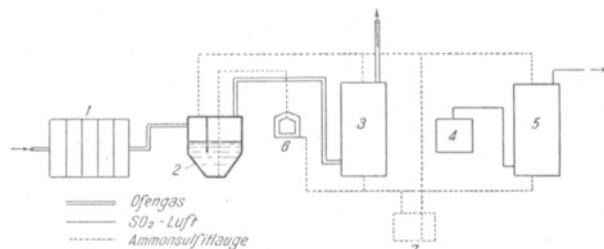


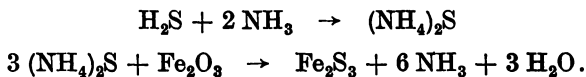
Fig. 19.

Gasen durch Destillation wieder zugeführt (D. R. P. 215 907). Die Temperatur der Gase wird zweckmäßig so hoch gehalten, daß die Reaktion im Kontaktraum selbst weiter geht. Im D. R. P. 217 315 empfiehlt *Burkheiser*, die Absorption der Schwefelverbindungen durch die Kontaktmasse und die Regenerierung derselben getrennt voneinander vorzunehmen und auch die NH_3 -haltigen Gase und die gebildete SO_2 getrennt zu waschen, und zwar abwechselnd mit der das eine Mal durch SO_2 , das andere Mal durch NH_3 angereicherten Waschflüssigkeit, die so einen Kreislauf vollführt und sich dabei mit Ammoniumthiosalzen sättigt. D. R. P. 254 351 präzisiert dies dahin, daß mit einer Lösung gewaschen wird, welche neutrales neben saurem Sulfit enthält und deswegen sowohl SO_2 wie NH_3 aufzunehmen ermog.

Anfänglich absorbierte *Burkheiser* die Schwefelverbindungen mit trockener eisenoxydhydrathaltiger Reinigungsmasse, später ging er dazu über, mit einer Aufschlämmung derselben in Wasser zu reinigen, wobei zugleich durch Einwirkung derselben auf das Cyan der Gase bei Gegenwart von Ammoniak Rhodanammonium entsteht, welches dann durch Erhitzen mit Kalk auf höhere Temperatur auch in Ammoniak übergeführt wird.

Das Verfahren gestaltet sich nun (nach freundlicher Privatmitteilung der Firma) gestaltermaßen: Das von den Öfen kommende Gas wird zuerst

in der üblichen Weise der Kühlung und Teerscheidung unterworfen, die dabei abfallenden Kondensate werden der Destillation unterworfen und dem Gase vor der chemischen Reinigung wieder zugeführt, so daß das Gas beim Eintritt in dieselbe das ganze Ammoniak, den Schwefelwasserstoff und das Cyan enthält. Nun treten die Gase in einen rotierenden Standardwäscher 1 (Fig. 19). Derselbe wird mit einem Gemisch von Eisenoxydhydrat und Ammoniakwasser sowie von Schwefel, der aus einer früheren Operation her stammt, gespeist. Die Flüssigkeit wird durch ein Rührwerk mit Schaufeln hochgehoben und umgerührt und durchströmt den in einzelne Kammern abgeteilten Apparat im Gegenstrom zu dem durchgehenden Gase, welches auf diese Weise einer systematischen Waschung unterzogen wird. Das Ammoniak dient dabei als Reaktionsüberträger:



Gleichzeitig wird auch das gesamte Cyan des Gases von der Waschlöslichkeit absorbiert. Es bilden sich in derselben infolge der Anreicherung mit Fe_2S_3 Ammoniumpolysulfide, durch deren Einwirkung das Cyan in Rhodanammonium übergeführt wird.

Das aus dem Standardwäscher austretende Gas ist frei von Schwefelwasserstoff, enthält aber noch das Ammoniak. Es tritt nun in den Sättiger 2, in welchem es mit einer schon angereicherten Lösung eines Gemisches von neutralem und saurem schwefligsauren Ammoniak in Berührung gebracht wird. Bei genügender Konzentration krystallisiert hier das schwerer lösliche neutrale Ammonsulfit und durch Oxydation entstandenes Sulfat aus und wird mit einem Ejektor auf die Zentrifuge 6 befördert. Die abgeschleuderte Lauge fließt in ein gemeinsames Lauge-Sammelgefäß 7. Nach dem Verlassen des Sättigers 2 passieren die Gase, welche noch etwas Ammoniak enthalten, den Ammoniakskrubber 3, der mit saurer Ammonsulfitlösung beschiekt wird. Der Rest des Ammoniaks wird hier zurückgehalten.

In einem Ofen 4 wird der Schwefel, welcher auf gleich zu beschreibende Weise aus der Reinigungsflüssigkeit des Standardwäschers 1 gewonnen wird, verbrannt. Die entwickelte schweflige Säure wird in dem Skrubber 5 in der aus dem Sättiger 2 und dem Ammoniakskrubber 3 stammenden, mit Ammoniak angereicherten Ammonsulfitlösung gewaschen und reichert sich mit SO_2 an. Da hier mit einem Überschuß von Luft gearbeitet wird, entsteht durch Oxydation schon etwas Ammonsulfat. Die Lösung läuft von hier in das gemeinsame Sammelgefäß 7. Hier wird also auf automatische Weise ein Gemisch von neutralem und saurem Ammonsulfit erzeugt und von hier aus über die verschiedenen Wäscher verteilt.

Die Regenerierung der Reinigungsmasse und die Gewinnung von Schwefel geschieht folgendermaßen. Die ganze aus dem Standardwäscher kommende Masse wird zunächst mit Schwefelammonium behandelt — woher dieses stammt, werden wir gleich sehen — und dadurch der suspendierte Schwefel in Form von Ammoniumpolysulfiden in Lösung gebracht. Die von dem un-

angegriffenen Schwefeleisen getrennte Lösung wird erhitzt. Es destilliert normales Schwefelammonium, welches, wie eben beschrieben, wieder zur Extraktion gebrauchter Masse verwendet wird. Schwefel scheidet sich aus und wird durch Filtration gewonnen. Die Lösung enthält auch Rhodanmon, welches durch Kalk zersetzt wird, wobei Ammoniak abdestilliert. Dies wird einfach in der Weise ausgeführt, daß das Rhodan calcium mit der Kohle in die Retorten aufgegeben wird.

Das bei der Behandlung der ausgebrauchten Masse mit Schwefelammon zurückbleibende Schwefeleisen wird in einem rotierenden Ofen vorsichtig getrocknet und geröstet und setzt sich dabei zu Eisenoxyd und Schwefel um



Dies Gemisch wird, mit Ammoniakwasser aufgeschlämmt, wieder zur Speisung des Standardwäschers 1 verwandt, worauf die Schwefelwasserstoffabsorption aufs neue beginnt.

Das Verfahren ist ein kontinuierliches, die verbrauchte Masse wird auf einfache Weise regeneriert, der wirkliche Verbrauch ist minimal und nur durch den natürlichen Verschleiß bedingt. Auch sind keine große Mengen derselben im Umlauf. Nach Angabe von *Burkheiser* genügen 5000 k Masse zur Reinigung von 100 000 cbm Gas selbst bei hohem Schwefelgehalt, für Aufrechterhaltung des Kreislaufes genügen 15 t Raseneisenerz.

Das *Burkheisersche* Verfahren ist in Tegel in einer Versuchsanlage mit 10 000 cbm täglicher Gasproduktion seit einem Jahre in Betrieb und soll dort zur Zufriedenheit gearbeitet haben¹. Nach demselben Verfasser sollen die Kosten für 1 t erzeugtes Ammonsulfit bei 500 t täglicher Kohlenverarbeitung, exkl. Amortisation und Verzinsung, betragen:

für Destillation	4,30 Mk.	Unter der Voraussetzung,
Kraft	4,50 „	daß:
Lohn	6,20 „	1 t Dampf
Materialien	2,50 „	1 KW-St.
Beleuchtung	0,15 „	1 cbm Wasser
Wasser	2,50 „	1 Schichtlohn
Reinigungsmasse	0,50 „	kosten
	<hr/>	
	20,65 Mk.	

*Desmaret's*² hält das *Burkheisersche* Verfahren noch für anwendbar, wenn die verwendeten Kohlen 1,5 Proz. Schwefel enthalten. Nach ihm genügen 1000 k Raseneisenerz zur Reinigung von 50 000 cbm Gas und können 12 mal regeneriert werden. Man würde also ein Quantum von 600 000 cbm Gas mit 1000 k Erz reinigen können. Für Erzeugung von 15 t Ammonsulfit verbraucht man nach ihm 3 t Raseneisenerz im Preise von 37,50 Frs. oder 2,50 Frs. für 1 t Sulfit gegenüber der Ausgabe von 40 Frs. für 1 t Schwefelsäure. Dabei sind ja allerdings noch die übrigen Betriebskosten in Anschlag zu bringen. Die Angaben *Demarets* beziehen sich übrigens auf das ältere, jetzt anscheinend verlassene *Burkheisersche* Verfahren mit trockener Reini-

¹ *Kedesdy*, Deutsche Gas- u. Wasserfach-Beamten-Ztg. 1913, 359.

² *Revue de Métallurgie* 1913, 983.

gungsmasse. Eingehende Angaben über das *Burkheisersche* Verfahren machte auch *Reichel*¹. Nach ihm ist das verbesserte, nasse *Burkheisersche* Verfahren eingeführt bei der *Soc. Anon. d'Ougrée-Marihaye* in Flemelles Liège und bei dem Gaswerk in Poole bei Bornemouth.

Nach Angabe von *Burkheiser* ist es neuerdings auf der Anlage Amalia der *Harpener Bergbau-Aktien-Gesellschaft* für eine Tagesleistung von 100 000 cbm Gas eingebaut.

Die Vorteile des *Burkheiser* schen Verfahrens liegen außer in der Ersparnis an Schwefelsäure für die Kokereien besonders darin, daß die Gase fast ohne Kosten völlig von Schwefelwasserstoff befreit werden und daher ohne weiteres für Leucht- und Kraftzwecke gebraucht werden können. Alle Schädigungen, die sonst die beim Verbrennen des Gases unter den Öfen oder in Explosionsmotoren entstehende schweflige Säure verursachte, fallen weg.

Der wunde Punkt des Verfahrens dürfte wohl darin liegen, daß nicht Ammonsulfat, sondern ein Gemisch desselben mit Ammonsulfit erzeugt wird. Das *Burkheisersche* Salz soll nach *Wieler*² aus etwa 2 Tl. Ammonsulfat und 1 Tl. Ammonsulfit bestehen und sich zu Düngezwecken ebensogut eignen wie Ammonsulfat. Nach *Reichel* (l. c.) soll es jetzt aus 99 Proz. Sulfat und 1 Proz. Sulfit bestehen, was aber von anderer Seite bestritten wurde.

Um das Sulfit in Sulfat überzuführen und gleichzeitig letzteres von noch beigemengtem Sulfit zu befreien, hat *Burkheiser* (D. R. P.-Anm. B. 58760/1910) folgendes Verfahren vorgeschlagen: Ein mit Transportschnecke versehener zylinderförmiger Apparat ist an seinem vorderen, dem Einfülltrichter zugewandten Ende mit einem Kühlmantel und an seinem hinteren Ende mit einem Heizmantel versehen. Das Gemisch von Sulfit und Sulfat wird durch einen Trichter aufgegeben und durch die Schnecke nach dem hinteren Ende geführt, während ihm auf diesem Wege ein Strom erwärmter Luft entgegengeführt wird. Ein Teil des Sulfits wird so oxydiert, das unveränderte Sulfit sublimiert in den vorderen kälteren Teil und wird aufs neue dem warmen Luftstrom entgegengeführt.

Eine andere Methode zur Gewinnung von Ammonsulfat vermittelt schweflige Säure hat *Fritsche* zum Patent angemeldet (D. R. P.-Anm. F. 34478/1912). Er läßt die schweflige Säure zuerst auf Tonerde einwirken, oxydiert das erhaltene Aluminiumsulfit zu Sulfat, was verhältnismäßig leicht vor sich geht, und behandelt nun diese Lösung mit Ammoniak oder ammoniakhaltigen Gasen. Es entsteht dabei Ammonsulfat und Tonerde, die wieder in den Prozeß zurückkehrt.

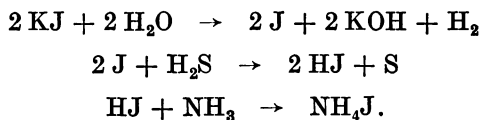
Barth (D. R. P. 235 157) erhitzt das Gaswasser so weit, daß ein Teil des Schwefelwasserstoffs ausgetrieben wird, das ganze Ammoniak aber zurückbleibt. Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird verbrannt und die gebildete schweflige Säure den Gasen vor dem Sättigungsgefäß wieder zugeführt, wodurch ein Teil der Schwefelsäure gespart wird.

¹ Glückauf 1913, 568; Stahl u. Eisen 1913, 982, 1020,

² Deutsche Landw. Presse 1912, 847.

Ein anderer Weg zur Herstellung von Ammonsulfat aus Destillationsgasen unter Nutzbarmachung des in den Gasen enthaltenen Schwefels ist von *J. W. Cobb*, Leed (engl. P. 13 141/1912), angegeben. Derselbe wäscht die Gase mit Zinksulfat. Es bildet sich Schwefelzink und Ammonsulfat, die durch Filtration voneinander getrennt werden. Das Zinksulfid wird dann geröstet, wobei Zinksulfat neben Oxyd entsteht. Die Röstgase läßt man dann noch einmal auf dieses Gemisch unter Luftzutritt einwirken, um Zinksulfat zu regenerieren. Statt Zinksulfat kann auch Mangan- Nickel- und Kobaltsulfat benutzt werden.

Ein eigentümliches Verfahren, Ammoniak neben Schwefelwasserstoff aus Gasen abzuscheiden, möge hier noch erwähnt werden, welches in dem D. R. P. 263 905 von *Bergfeld* niedergelegt ist. Derselbe behandelt die Gase mit der durch Elektrolyse eines leicht oxydierbaren und wieder reduzierbaren Salzes, wie Jodkalium, Manganammonsulfat u. a. Mit Jodkalium spielt sich der Vorgang folgendermaßen ab. Es wird zuerst elektrolytisch Jod abgeschieden, welches durch den Schwefelwasserstoff zu Jodwasserstoff reduziert wird. Dieser bindet das Ammoniak des Gases



Das Jodammonium wird mit der KOH-haltigen Kathodenflüssigkeit angetrieben, wodurch Jodkalium regeneriert wird, welches in den Kreisprozeß zurückkehrt.

Ammoniakgewinnung bei dem Betrieb von Generatoren.

1. Aus Kohlen.

Bisher betrachteten wir die Gewinnung des Ammoniaks, wie es sich beim „Entgasen“ der fossilen Brennstoffe, speziell der Steinkohle, bildet, d. h. beim Zersetzen derselben unter Luftabschluß durch äußere Erhitzung, der sog. trockenen Destillation. Wir sahen, daß hier ein Teil des in der Kohle enthaltenen Stickstoffs in Ammoniak übergeht, aber nur ein kleiner Teil, etwa 10 bis 25 Proz., ein großer Teil bleibt in dem Koks, ein anderer entweicht als molekularer Stickstoff, und einige Prozente gehen in Cyanverbindungen über.

Beim „Vergasen“ der Kohle, sei es im Hochofen bei der Reduktion der Eisenerze, sei es in Generatoren bei der Erzeugung von Kraftgas, kann nun auch Ammoniak gewonnen werden, und zwar unter Umständen in recht bedeutenden Mengen und in weit höherer Ausbeute als beim „Entgasen“ der Steinkohle.

Daß sich überhaupt Ammoniak bildet, kann ja nicht wundernehmen, da die „Vergasung“ der Kohle immer von einer „Entgasung“ begleitet ist. Die frisch aufgegebene Kohle wird durch die Hitze, welche bei der teilweisen Verbrennung der Kohle in den tieferen Schichten erzeugt wird, zunächst entgast und verkocht, ehe sie selbst in die tieferen Schichten gelangt und

durch gemäßigte Zufuhr von Luft oder von Luft und Wasserdampf gänzlich in gasförmige Produkte, im wesentlichen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff, verwandelt wird. Dabei wird im gewöhnlichen Generatorbetriebe der Rest der Stickstoffverbindungen der Kohle zerstört unter Entwicklung von elementarem Stickstoff.

Da nun im gewöhnlichen Generatorgasbetriebe aus derselben Menge Kohle eine viel größere Menge Gas erzeugt wird, wie im Entgasungsbetriebe der Leuchtgasanstalten oder Kokereien, so ist prozentual im Generatorgas nur wenig Ammoniak enthalten und seine Gewinnung daher unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht lohnend.

Anders liegt der Fall, wenn die Vergasung im Generator bei Zufuhr größerer Mengen Wasserdampf vorgenommen wird. Wie wir oben (S. 63) sahen, befördert der Wasserdampf im Entgasungsbetriebe bereits die Ammoniakbildung, außerdem entwickelt er aus dem Stickstoff des Koks noch bedeutende Mengen Ammoniak.

Nach *Fischer*¹ gab Steinkohle folgende Ammoniakausbeuten, wenn nach 3stündiger Entgasung Wasserdampf über den restierenden Koks geleitet wurde:

	Dauer der Versuche	Ammoniakausbeute in % des Gesamt-Stickstoffs bei Temperaturen von			
		600° %	700° %	800° %	900° %
Entgasung . . .	3 Stunden	10,83	19,17	21,38	20,57
Wasserdampf .	6 „	13,04	20,85	23,12	23,84
„ .	9 „	3,17	8,53	9,64	5,35
„ .	12 „	1,84	5,10	6,12	2,21
„ .	15 „	0,17	3,17	3,71	—
„ .	18 „	—	1,50	2,14	—
„ .	21 „	—	—	1,12	—
Gesamt-Ammoniak in Proz. des N der Kohle		29,05	58,32	67,23	51,97

Bei der Vergasung von Kohle mit viel Wasserdampf finden offenbar die beiden Vorgänge nebeneinander statt, Entgasung mit Wasserdampf und Einwirkung von Wasserdampf auf den entstandenen Koks bei hoher Temperatur, es beträgt deshalb auch die Ammoniakausbeute bei der nassen Vergasung 50 bis 70 Proz. von dem Gesamtstickstoff, nach *Schulz*² sogar 77 Proz. Das Verfahren der Vergasung mit überschüssigem Wasserdampf wurde besonders von *Mond* ausgebildet (engl. P. 3923/1882 und 8973/1885). Die für die Vergasung zugeführte Luft wird mit Dampf gesättigt. Es kommen etwa 2500 k Dampf auf 1 t Brennstoff. Das Gemisch wird in Wärmeaustauschapparaten auf etwa 250° vorgewärmt, ehe es in den Generator eintritt. Die Einzelheiten des Generators interessieren uns hier nicht. Eine eingehende Beschreibung

¹ Kraftgas, S. 56.

² Über Nebenproduktengewinnung aus Generatorgas. Stahl u. Eisen 1913, 1221/23,

derselben befindet sich in *Fischers* „Kraftgas“, dem ich auch die folgende Beschreibung über den Gang des Verfahrens entnehme.

Der Gaserzeuger (Fig. 20) ist ein mit Schamottesteinen ausgesetzter Schachtofen mit korbartigem Roste, welcher in ein den Generator unten abschließendes Wasserbecken eintaucht. Luft und Dampf strömen durch einen den Generator umgebenden Ringraum unter den Rost. Infolge der großen eingeführten Dampfmengen bleibt die Temperatur niedrig, der Brennstoff backt nicht zusammen, sondern sinkt gleichmäßig nieder. Das entwickelte Gas streicht durch die inneren Rohre des Wärmeaustauschers B, (Fig. 21), durch dessen äußere Rohre Dampf und Luft geblasen werden. In dem mit Schlägerwellen ausgerüsteten Wascher C wird das Gas gewaschen und auf etwa 90° abgekühlt. Es tritt nun in den Rieselturm D, in welchem es mit

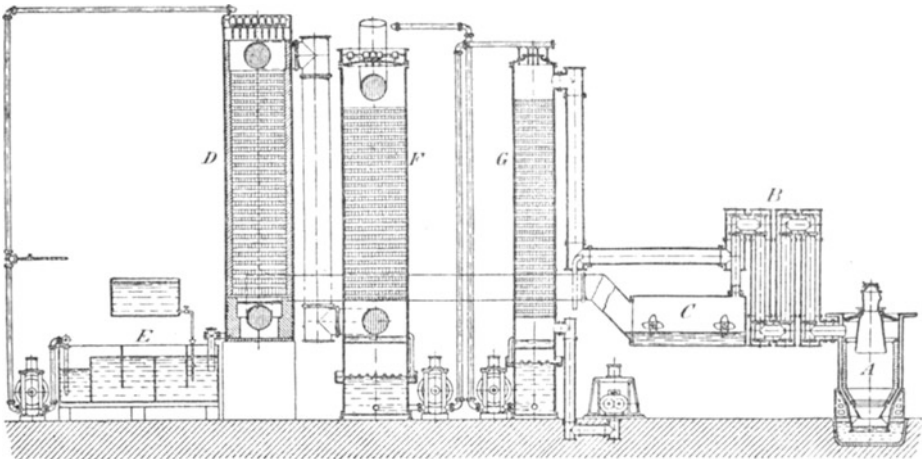


Fig. 20.

einer überschüssige Schwefelsäure enthaltenden Ammonsulfatlösung gewaschen wird. Hier wird das Ammoniak gebunden. Die durch öfteren Gebrauch angeereicherte Ammonsulfatlösung wird schließlich durch Eindampfen auf Salz verarbeitet. Das Gas passiert dann noch einen Rieselturmkühlwasser F, dessen warmgewordenes Rieselwasser in dem Turm G durch frische Gebläseluft wieder abgekühlt wird, während der Wind sich anwärmt und Wasserdampf aufnimmt.

Ein Vorteil des Mondgenerators ist, daß er auch die Verwendung minderwertiger Brennstoffe gestattet.

Das in der Anlage in Winington gewonnene Gas hat nach *Fischer* (l. c.) folgende Zusammensetzung:

Methan	2,5 Proz.	2 Proz.
Wasserstoff	26,4 „	29 „
Kohlenoxyd	10,2 „	11 „
Kohlensäure	16,3 „	16 „
Stickstoff	44,6 „	42 „

1 kg Kohle (7,5 Proz. Asche und 7,3 Proz. Wasser) lieferte 4,43 cbm Gas, eine schlechte Kohle (II) 3,82 cbm Gas.

Mondgas hat nach *Geitmann*¹ einen Brennwert von etwa 1300 w für das Kubikmeter. Es ist also trotz der niederen Vergasungstemperatur ein noch ganz brauchbares Generatorgas. Das Kubikmeter läßt sich nach *Geitmann* für 0,46 bis 0,76 Pf. herstellen. Der Erlös für Ammonsulfat deckt annähernd den Preis der Kohle. Wesentlich für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist nach *Otto Wolf-Saarbrücken*², daß zur Erzeugung der erforderlichen großen Dampfmengen die Abhitze von Öfen oder der Auspuffgase von Gasmaschinen zur Verfügung stehen.

Eine Versuchsanlage wurde auf der Zeche *Mont Cenis* 1907 errichtet. Die *Deutsche Mondgasgesellschaft* befaßt sich, worauf wir noch zurückkommen, besonders mit der Verwertung von Torf und Braunkohle.

Anlagen für deutsche Kohle bestehen noch auf der *Zellstoffabrik Mannheim-Waldhof* und der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* in Ludwigshafen. Letztere baute nach *Geitmann* (l. c.) 1912 eine Anlage zur Gewinnung von 50 000 000 w pro Stunde.

Nach *Heber*³ eignet sich der Mondgenerator auch für nasse Brennstoffe, wie Braunkohle und Torf, mit 50 bis 70 Proz. Wasser. Die mit der Gebläseluft zugeführte Menge Wasserdampf beträgt 1 bis 1,2 k für 1 k trockenen Brennstoff. Nach ihm wurden damals bereits 275 000 PS nach dem Mondgasverfahren gewonnen. Die *South Staffordshire Mondgas Co.* besitzt in Dudley Port eine große Anlage von 32 Mondgasgeneratoren, die 101 Abnehmer auf einem Gebiet von

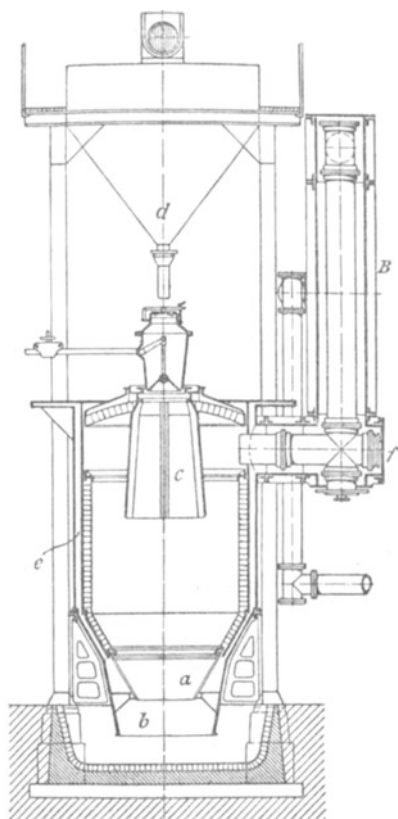


Fig. 21.

123 Quadratmeilen mit Gas versorgt zum Preise von 0,44 bis 0,75 Pf. für 1 cbm.

Wie schon erwähnt, eignet sich das Mondverfahren besonders auch für minderwertige Kohle. *N. Caro* (D. R. P. 198 295) hat ein Verfahren angegeben, um aus Wäschebergen und ähnlichen Kohlenabfällen Gas und Ammoniak zu gewinnen unter Zuführung großer Mengen Wasserdampf bei der Vergasung. Bei einer Verwendung von 1 t Dampf auf 1 t Brennstoff erhält man nach ihm annähernd allen Stickstoff als Ammoniak. Diese Kohlenabfälle, die unter

¹ Journ. f. Gasbel. 1912, 233.

² Zft. f. angew. Chemie 1913, III, 839.

³ Journ. f. Gasbel. 1910, 421.

den Namen Klau-, Lese- und Waschberge lästige Nebenprodukte der Kohlenzechen bilden, enthalten nach Angaben von *Caro*¹ nur etwa 30 bis 35 Proz. Kohle, aber ziemlich viel Stickstoff, 1 bis 1,2 Proz., und geben 25 bis 35 k Ammonsulfat auf die Tonne Material, neben so viel Gas von 1000 bis 1100 w, daß damit nicht nur der zum Betriebe der Öfen und zum Eindampfen der Ammonsulfatlauge nötige Dampf erzeugt werden kann, sondern auf die Tonne noch 500 bis 600 cbm Gas für andere Zwecke verfügbar bleiben. Das Verfahren ist nach *Caro* auf einer großen Zeche Westfalens eingeführt.

Caro schätzt die beim Mondverfahren erhaltenen Ammonsulfatmengen auf 40 bis 50 k für 1 t Kohle gegen 10 bis 12 k im Kokereibetriebe. Durch diese Ammoniakausbeute werden die Kohlekosten bei Krafterzeugung um 4 bis 5 M. für 1 t verbilligt.

Auch der Gaserzeuger von *Duff* (D. R. P. 140 639) soll sich zur Erzeugung von Ammonsulfat neben Kraftgas durch Vergasung minderwertiger kleinstückiger Kohle eignen. Derselbe besitzt statt des *Mondschen* Korbrostes einen quer durch den Schacht gehenden Doppelschrägrost. Wind und Dampf werden in einem Wärmeaustauscher durch das entwickelte Generatorgas vorgewärmt. In Madrid besteht eine Anlage für 2000 PS, in welcher spanische erdharzige, fast staubfreie Kohle mit 17 bis 25 Proz. Asche vergast wird. Der Erlös für Ammonsulfat deckt den größten Teil der Kohlenkosten.²

Der Generator nach *Thomson* (D. R. P. 135 025) ist in 3 Zonen geteilt, die untere für die Vergasung mit getrenntem Gasabgang und darüber zwei von außen beheizte für die Entgasung und Vordestillation des aufgegebenen Brennstoffs. In die mittlere Zone wird von unten Dampf eingeblasen, um die stickstoffhaltigen Bestandteile der Kohle in Ammoniak überzuführen, oben wird nasser Dampf eingeführt, um das gebildete Ammoniak vor Zersetzung zu schützen.

Moore, Cunningham und *Bradbeer Stokes* (D. R. P. 252 274) wollen die Zersetzung des Ammoniaks durch äußere Kühlung des Generators hintanhaltend. Derselbe ist in 3 Zonen eingeteilt. In der unteren, mit Schamotte ausgekleideten Kammer findet die Verbrennung, bzw. Vergasung statt. Der darüberliegende Teil wird durch einen äußeren Wassermantel auf 300 bis 450° gehalten, in dem obersten Teil, der nur durch Luft gekühlt wird, herrscht eine Temperatur von 80 bis 150°. Unterhalb der Verbrennungszone wird der Dampf eingeführt. Man verbraucht aber von demselben viel weniger, als bei den Verfahren, welche die äußere Kühlung der oberen Zonen des Generators nicht besitzen. Es sollen für 1 t Kohle 30 bis 40 k Ammonsulfat erhalten werden bei einem Dampfverbrauch von 0,7 bis 1 k für 1 k Kohlen. Das Gas ist heizkräftiger wie Mondgas. Seine Zusammensetzung im Vergleich zu Mondgas wird angegeben:

Mooregas: 9 bis 10 Proz. CO₂, 20 Proz. CO, 20 Proz. H, 3 Proz. CH₄.
Mondgas: 16 Proz. CO₂, 11 Proz. CO, 29 Proz. H, 2 Proz. CH₄.

¹ Zft. f. angew. Chemie 1906, 1574.

² Nach *F. Fischer*, Kraftgas.

Es ist schon bei 300 PS wirtschaftlich, Mondgas erst bei 4000 PS¹.

Die Gewinnung von Ammoniak bei Mehrzonengeneratoren führt *Fritz Müller* (D. R. P. 264 898) in der Weise aus, daß er das Gas aus der ersten Zone, das ammoniakreiche Schwelgas, gesondert abfängt und es vermittelst Gasen der zweiten Zone (Klargas) im Wärmeaustausch auf 80 bis 85° erwärmt, um es im Sättiger zur unmittelbaren Herstellung von Ammonsulfat verwenden zu können. Es soll hierdurch an Heizvorrichtungen und an Brennstoff gespart werden.

Wir haben in den Verfahren von *Thomson* (siehe oben) und von *Müller* Vertreter des sog. Zonenverfahrens. Dasselbe nutzt bloß den Teil des Stickstoffs aus, der beim Entgasen der Kohle in Ammoniak übergeht. Es entstehen im Zonengenerator 2 Gasarten, das primäre oder Destillationsgas, welches annähernd dem Kokereigas entspricht, daher sehr heizkräftig ist und die gesamten Nebenprodukte enthält, und das normale Generatorgas. Die beiden Gase werden, wie erwähnt, getrennt aufgefangen. Nur das primäre Gas wird auf Nebenprodukte verarbeitet. Auf den angewandten Brennstoff berechnet, ist die Ausbeute von Ammoniak natürlich geringer, als bei dem Mondverfahren. Nur etwa 25 bis 30 Proz. des Stickstoffs werden als Ammoniak gewonnen. Die Entgasung geschieht getrennt von dem übrigen Generator in einer über demselben angebrachten Retorte, und zwar indem man heißes Generatorgas durch den Brennstoff streichen läßt.

Da nur ein Teil des im ganzen erzeugten Gases auf Nebenprodukte, speziell auf schwefelsaures Ammoniak verarbeitet wird, so sind kleinere und im Betrieb billigere Anlagen erforderlich, als beim Mondgasverfahren².

2. Ammoniak aus Torf.

Es sind in den letzten Jahren große Anstrengungen gemacht, um die in den großen Torflagern Deutschlands und anderer europäischer Länder aufgespeicherte Energie einer nutzbringenden Verwertung zuzuführen. Diese Versuche müssen uns hier in besonderem Maße interessieren, weil sie mit einer möglichst weitgehenden Gewinnung von Ammoniak aus dem Torfstickstoff stehen und fallen. Schon seit langem beschäftigten sich Staat und Unternehmer mit dem Probleme der Torfverwertung, aber erst als es gelang, durch nasse Vergasung nach dem *Mond*-Verfahren gleichzeitig Ammoniak und Kraftgas in ähnlicher Weise wie aus minderwertigen Kohlen zu gewinnen, zeigte sich zum ersten Male die Möglichkeit, eine überall anwendbare großzügige und gewinnbringende Torfverwertung zu schaffen. Die in Bayern mit Erfolg betriebene Verwertung des Torfes zur Gewinnung von Kraftgas und Torfkoks lohnt nur, wo ein aschearmer Torf zur Verfügung steht, der einen heizkräftigen Koks liefert. Die Schwierigkeit, den Torf gewinnbringend zu verwerten, sei es durch Verbrennung in offenen Feuerungen, sei es in Generatoren zur Erzeugung von Kraftgas, liegen in seinem hohen Wassergehalte, der zwischen 30 und 60 Proz. schwankt. Derselbe verbietet den Transport des Torfes auf größere Entfer-

¹ *Desmarests*, Revue de Métallurgie 1913, 983.

² Stahl u. Eisen 1913, 1221.

nungen und drückt den Heizwert des Torfes ganz beträchtlich herab. Aber auch in seiner Trockensubstanz enthält der Torf weit weniger Kohlenstoff und mehr Sauerstoff als Steinkohle. Er nähert sich eben in seiner Zusammensetzung derjenigen frischen Holzes, wie er ja denn auch geologisch ein erstes Zersetzungsstadium von Waldhölzern darstellt (s. Tabelle).

	Frischer Torf							Berechnet auf trockenen Torf			
	C	H	O	N	S	Asche	Wasser	C	H	O	N
Stichtorf, Hannover ¹	41,46	3,88	18,85		0,25	3,26	32,30	61,24	5,73	27,84	
„ Giengen ¹	30,30	2,71	17,63		0,16	4,78	44,42	54,51	4,88	31,72	
Fasertorf ¹							{ 25	57,8	6,8	34,0	1,4
							{ 24	58,5	6,0	33,3	2,2
Trettorf ²							{ 22	61,2	6,1	30,6	2,1
							{ 36	61,0	6,3	30,6	2,1

Die älteren Versuche zur Verwertung von Torf, sei es durch Verschwelen unter Gewinnung von Paraffin, Essigsäure und Torfkoks, sei es zur Erzeugung von gewöhnlichem Generatorgas, können wir hier nicht ausführlich besprechen³, soweit sie sich nicht auf Gewinnung von Ammoniak beziehen.

Ziegler scheint wohl der erste gewesen zu sein, der industriell Ammoniak aus Torf zu erzeugen versuchte, indem er Torf in stehenden Retorten, ähnlich wie in der Paraffinindustrie, verschwelte. Nach seinen Angaben⁴ erhielt man aus 40 000 t lufttrockenen Torfs 14 000 t Torfkohle, 160 t Paraffinschuppen, 920 t Gasöl, 200 t Kreosotöl, 240 t essigsäuren Kalk, 80 t Methylalkohol und 160 t Ammonsulfat, also 4 k für die Tonne lufttrockenen Torf. Das *Ziegler*sche Verfahren ist niedergelegt in den Patenten D. R. P. 70 010, 101 482, 102 233, 103 507, 120 051, 144 149, 164 438, 175 786. Dasselbe wird nach *Wäser*⁵ auf den Oberbayerischen Kokswerken und Fabriken chemischer Produkte A.-G. in Beuerberg ausgeübt. Es beruht im Prinzip darauf, daß mehrere Öfen miteinander verbunden und die in dem einen erzeugten heißen Gase zum Entgasen frischen Torfes in einem anderen benutzt werden.

Eine Abänderung bringt ein neueres Patent, D. R. P. 213 852 der Oberbayerischen Kokswerke. Es sind hier 3 Generatoren miteinander verbunden (Fig. 22, 23, 24), die im Kreislauf drei Stadien hintereinander durchmachen, welche in einem gewissen Augenblicke folgendes Betriebsbild geben: *I* ist heruntergebrannt und in den noch heißen Generator frischer Torf eingegeben, die sich entwickelnden Wasserdämpfe werden durch einen Ventilator angesaugt und durch den in höchster Glut befindlichen Schacht *II* gedrückt, wo durch Einwirkung von dem in *I* entwickelten Wasserdampf Wassergas erzeugt wird. Währenddem ist Schacht *III* im regelmäßigen Gene-

¹ Mitteilung der *Deutzer Gasmotorenfabrik*. Nach *Fischer*, Kraftgas, S. 203.

² Nach *Lürmann*, Zft. f. angew. Chemie 1904, 293.

³ *Fischer*, Kraftgas.

⁴ Siehe *Fischer*, Kraftgas (Leipzig 1911); *A. Frank*, Zft. f. angew. Chemie 1904, 289; 1907, 1595; 1908, 1599; *Bartel*, Torfkraft (Berlin 1913).

⁵ Chem.-Ztg. 1913, 1397.

ratorbetriebe. Nachdem in *I* der Torf entwässert ist, wird Unterwind an- gestellt, um den Inhalt ins Glühen zu bringen. Die entwickelten Gase gehen dann direkt zur Kondensation. Nun wird *II* frisch beschickt, der entwickelte Wasserdampf streicht durch *III*, und das Spiel beginnt von neuem. Das Generatorgas wird durch Wäscher gereinigt, Ammoniak, Essigsäure und Methyl- alkohol daraus gewonnenen und das gereinigte Gas in Gasmaschinen verwendet.

Das *Ziegler*sche Verfahren soll nur für besonders guten aschearmen Form- und Preßtorf anwend- bar sein.

Für die Verarbeitung von rohem, nassem Torf kommen im wesentlichen zwei Verfahren in Frage: die Vergasung in *Mondschen* Genera- toren, ausgestaltet von *Frank* und *Caro*, und

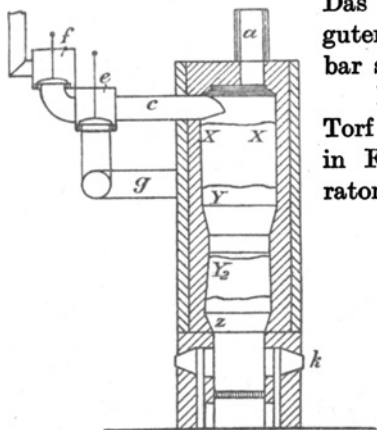


Fig. 22.

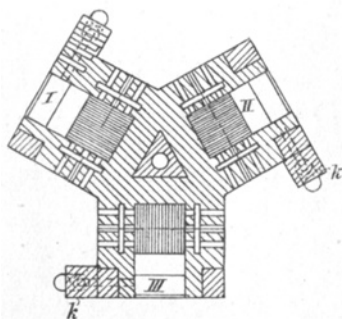


Fig. 23.

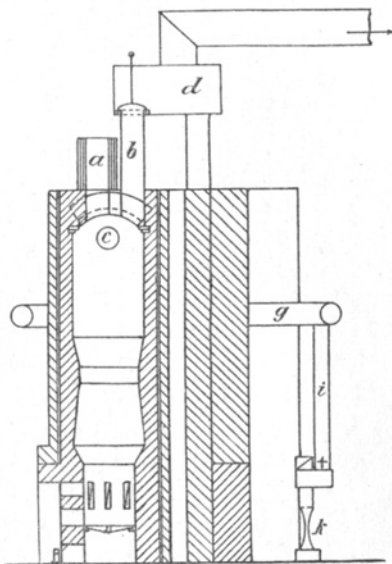


Fig. 24.

die völlige Verbrennung des Torfes unter Zufuhr von Wasserdampf nach *Wolterek*. Beide Verfahren sind schon im Großbetriebe ausprobiert, scheinen aber den Weg in die Praxis noch nicht gefunden zu haben, wenigstens sind sie noch nicht zu allgemeiner Geltung gekommen.

1905 führte *Mond* in *Winnington* im großen Maßstabe Versuche aus zur Vergasung von lufttrockenem italienischem Torf, die auch später nach *Lynn*¹ in einer italienischen Anlage mit Erfolg in den Großbetrieb umgesetzt wurden. Von 1 t trockenem Torf mit 1,6 Proz. Stickstoff wurden 55 k Ammonsulfat und 1780 cbm Gas von 1360 k Kalorien gewonnen. In Gaskraftmaschinen ver- brannt, lieferte es die PS-Stunde in Form von elektrischer Energie zum Preise

¹ Chem.-Ztg. 1910, 1334.

von $\frac{1}{2}$ Pfg., wobei der Gewinn aus dem Ammonsulfat noch nicht berücksichtigt war. In Deutschland wurde die Idee, aus Torf nach dem Mondverfahren Ammonsulfat und Kraftgas zum Betreiben großer elektrischer Zentralen zu gewinnen besonders von *A. Frank* gefördert und von *N. Caro* in die Praxis umgesetzt¹. Sie legten besonders Wert darauf, direkt den nassen Torf ohne eine kostspielige vorherige Trocknung zu vergasen. Nach dem D. R. P. 248 829 von *Caro* soll der Torf durch eine Mischung von Luft mit überschüssigem Wasserdampf in Generatoren in der Weise behandelt werden, daß Entgasung und Vergasung räumlich und zeitlich zusammenfallen und überall ein Gemisch von Luft und Wasserdampf vorhanden ist. Die Menge des angewandten Wasserdampfes soll mindestens 0,5 t für die Tonne Torf betragen, der Druck nicht unter 250 mm Wassersäule. Im D. D. P. 255 291 empfiehlt *Caro* die Zuführung des Luftdampfgemisches in beschränkten Mengen, aber in überhitztem Zustande. Es wird dadurch in der Entwässerungszone eine Temperatur von 250° erreicht. Man kann haldentrockenen Torf von 40 bis 60 Proz. Wasser verwenden.

Über die Entwicklung der Torfvergasung wurden von *A. Frank* und *N. Caro*² eine Reihe von Mitteilungen gemacht. Wir entnehmen denselben folgendes:

Caro führte in einer Anlage der Mondgesellschaft zu Stockton Versuche aus mit nassem Torf von 50 bis 55 Proz. Wasser und erhielt dabei aus 100 k wasserfreier Torfmasse von etwa 1 Proz. Stickstoff 2,8 k Ammonsulfat und 250 cbm Kraftgas von 1300 w. Nach diesen Resultaten wurde auf Anregung von *Frank* die deutsche Mondgasgesellschaft gegründet, welche auf Zeche Mont Cenis bei Sodingen in Westfalen eine größere Versuchsanlage für eine tägliche Verarbeitung von 50 bis 60 t nassen Torfes errichtete.

Es kam hier ostfriesischer Torf mit 42 bis 47 Proz. Wasser, 1,05 Proz. Stickstoff und 3 Proz. Asche, auf trockene Torfsubstanz berechnet, zur Verarbeitung. Es wurden aus 1 t trockener Torfmasse bis zu 2800 cbm Gas mit 36 bis 39 Proz. brennbaren Bestandteilen und durchschnittlich 1400 Cal. Heizwert, daneben bis zu 40 k Ammonsulfat erhalten. Außerdem können noch Torfteer, Essigsäure und Holzgeist gewonnen werden. Für die Krafterzeugung bleibt so viel Gas disponibel, daß bei kontinuierlichem Verfahren 900 PS-St. effektiv elektrisch erhalten werden. Nach Angabe von *Caro* wurde nach seinem System 1910 im Dammer Moor eine Elektrizitätszentrale für 4000 PS erbaut. Es scheint jedoch, daß die Resultate im Großbetrieb den Erwartungen nicht ganz entsprochen haben. *Großmann*³ schreibt, daß die Übertragung der Versuche in Sodingen auf den Großbetrieb im Schweeger Moor bei Osnabrück vorläufig gescheitert seien, doch solle der Betrieb wieder aufgenommen werden. Es scheint, daß doch der Wassergehalt des haldentrockenen Torfes der

¹ Über den Anteil an der Durchführung der Torfvergasung in Mond-Generatoren hat zwischen *Frank* und *Caro*, *Lynn*, *Mond* und *Woltereck* eine langwierige Polemik stattgefunden, auf die hier nur verwiesen sei. Siehe Chem.-Ztg. 1908, 189, 941, 1143; 1909, 277, 350, 413, 483, 541; 1910, 1334; 1911, 5, 133, 207, 734, 789.

² Zft. f. angew. Chemie 1904, 289; 1907, 592; 1908, 1597; 1910, 1844.

³ Chem. Ind. 1914, 34.

Grund des Mißerfolges ist. Erwähnt möge hier werden, daß von *Schwerin* die Entwässerung des Torfes mittelst Elektroosmose gelungen ist. Nach seinen Angaben¹ entfernt er 50 bis 60 Proz. des im Torf vorhandenen Wassers bei seinem Verfahren, das durch eine Reihe von Patenten geschützt ist. Kürzlich hat sich in Berlin eine Gesellschaft mit einem Kapital von drei Millionen Mark zur Ausbeutung der *Schwerinschen* Patente gebildet, die, wie es heißt, auch die Trocknung des Torfes in großem Maßstabe aufnehmen will.

Jabs, Zürich (D. R. P. 238 554), entwässert den Torf durch die Abhitze der Auspuffgase des Gasmotors, was von *Withol*² für die aussichtsreichste Art der Torftrocknung gehalten wird.

Deutschland ist besonders reich an Torf, und zwar besonders in Gegenden, die an Wasserkraften arm sind, wo also eine Krafterzeugung aus Torf einen willkommenen Ersatz bieten würde. Nach *Frank*³ hat Deutschland etwa 2,25 Millionen Hektar Torfmoore = 400 Quadratmeilen. Davon entfallen auf:

Prov. Hannover	100	Quadratmeilen
„ Pommern	55	„
„ Ostpreußen	35	„
Rheinland	17	„
Bayern	15	„
Oldenburg	70	„
Württemberg	8	„
Übriges Deutschland!	100	„

Bei durchschnittlich 3 m Mächtigkeit berechnet sich die vorhandene Menge Torf auf 9 Milliarden Tonnen Trockentorf. Nimmt man an, daß 1 t Torf ungefähr 40 k Ammonsulfat und 1000 PS-St. liefert, so schlummern hier 360 Millionen Tonnen Ammonsulfat und 9 Billionen PS-St. Es wäre also wohl zu wünschen, daß die Bestrebungen, Ammoniak und Kraftgas aus Torf zu gewinnen, von durchschlagendem Erfolg gekrönt sein möchten. Daß dies auch in absehbarer Zeit der Fall sein wird, daran ist wohl nicht zu zweifeln.

Ein etwas anderes Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak und Kraftgas aus Torf ist in England zur Entwicklung gelangt. Es ist das *Wolterecksche* Verfahren. Die deutschen Patente (D. R. P. 175 401, 176 616, 180 141) gehen auf den Namen von *Ireland* und *Sugden*. *Woltereck* verzichtet auf die Gewinnung von Kraftgas. Er unterwirft den Torf einer langsamen Verbrennung durch Einwirkung von Luft und Wasserdampf bei Temperaturen unter 500°. Die Verbrennung findet ohne Feuererscheinung statt. Damit die Temperatur nicht zu hoch steigt, kann, nachdem die Reaktion einmal eingeleitet ist, der Wasserdampf durch in Staubform eingespritztes Wasser ersetzt werden. Nach *Wolterecks* Angabe auf der Versammlung des Vereins für Moorkultur im Deutschen Reiche, Berlin 24. 2. 1909⁴ betragen die Ammoniakausbeuten über 80 Proz. der Theorie. Er erhält daneben Essigsäure und Paraf-

¹ Zft. f. Elektrotechnik 1913, 739.

² Feuerungstechnik I, 124 (1913).

³ Chem.-Ztg. 1908, 580; Zft. f. angew. Chemie 1904, 260; 1907, 1595; 1908, 1599.

⁴ Chem.-Ztg. 1910, 277.

fin. *Woltereck* glaubte, daß das nach seinem Verfahren gewonnene Ammoniak nicht nur aus dem Stickstoff des Torfes, sondern auch zum Teil aus dem Stickstoff der Luft stamme, der sich mit dem naszierenden Wasserstoff bei Einwirkung des Wasserdampfes auf die glühende Torfkohle zu Ammoniak verbinde. Als Stütze seiner Ansicht führt er an, daß auch — stickstofffreie — Zuckerkohle unter denselben Bedingungen Ammoniak gebe. *Caro*¹ bestreitet diese Ansicht. Bei dem Verfahren von *Woltereck* wird auch nasser Torf verwandt. In einem späteren Patent (D. R. P. 206 006) empfehlen *Ireland* und *Sugden*, denselben durch Pressen auf 65 bis 70 Proz. Wassergehalt zu entwässern. Das *Woltereck*-sche Verfahren wird von einer Fabrik in Irland im Großbetriebe ausgeübt. *Jones* und *Suarez* (D. R. P. 220 670 und 234 793) wollen die Verbrennung des Torfes in Generatoren dadurch mäßigen, daß sie einen Teil der von Teer, Essigsäure, Ammoniak und anderen Reaktionsprodukten befreiten Gase der Primärluft zumischen und mit derselben wieder in den Generator zurückbefördern. Es läßt sich die Temperatur so besser regeln, und man spart gleichzeitig am Dampf. Die Temperatur soll unter gewöhnlichen Verhältnissen unter 500° betragen, und der Torf darf nicht ins Glühen kommen. Bemißt man jedoch die Menge des zugeführten Sauerstoffs derart, daß ein brennbares Gemisch nicht entstehen kann, so darf man die Temperatur in der Reaktionszone auf 700 bis 800° erhöhen.

Von englischen Generatoren sind diejenigen der Firma *Crossley Brothers* in Manchester, welche sich im Betriebe gut bewährt haben sollen, auf die Gewinnung von Ammonsulfat zugeschnitten. In denselben wird dem Unterwinde Wasserdampf zugeführt, der in einem durch die Abhitze der Generatorgase beheizten Verdampfer erzeugt wird².

Auch außerdeutsche Länder haben bedeutende Moorflächen und demgemäß ein lebhaftes Interesse an der Lösung der Torfrage³.

Österreich	besitzt etwa	3 650	qkm
Rußland	„ „	380 000	„
Finnland	„ „	74 000	„
Schweden	„ „	51 985	„
Deutschland	„ „	28 370	„
Norwegen	„ „	16 000	„
Irland	„ „	4 750	„
Dänemark	„ „	2 360	„

Ammoniak aus Hochöfen.

Die Gewinnung von Ammoniak aus Hochofengasen ist im allgemeinen nicht lohnend. Die Hochöfen werden bekanntlich meistens mit Koks betrieben. Eine Entgasung kann also nicht mehr stattfinden, und es bestehen im Hochofen keine Verhältnisse, unter denen sich aus dem Koksstickstoff Ammoniak bilden könnte. Es wäre dazu die Anwesenheit von viel Wasserdampf und eine relativ niedere Temperatur nötig, Verhältnisse, wie wir sie bei der Vergasung

¹ Zft. f. angew. Chemie 1909, 517.

² *Bartel*, Torfkraft, S. 108.

³ *Prometheus* 1910, 495.

von Kohle und Torf bei dem *Mond*-Verfahren kennen gelernt haben. Die Hauptmenge des Stickstoffs entweicht bei der Verbrennung des Koks im Hochofen in elementarer Form. Außerdem bildet sich Cyan und Cyankalium, dessen Überführung in Ammoniak, durch Einwirkung von Wasserdampf, wie wir später (S. 105) sehen werden, *Swindells* und *Lancaster* in dem franz. P. 115 832 und *Dunnachie* in seinem D. R. P. 215 532 anstreben. Die praktische Schwierigkeit der Gewinnung von Ammoniak besteht darin, daß in den Hochofengasen prozentual sehr wenig Ammoniak enthalten ist, so daß seine Kondensation Schwierigkeiten bereitet. Es sind zwar allerhand Vorrichtungen beschrieben, um durch Einspritzen von Wasser in Staubform, direktes Waschen mit Schwefelsäure usw. das Ammoniak zu isolieren, aber ein praktisches Ergebnis haben dieselben nicht gehabt. Der Erwähnung wert ist der Vorschlag von *Addie* (engl. P. 4758/1882), durch Einleiten von Säuredämpfen, z. B. schwefliger Säure, Schwefelsäure oder Salzsäure, das Ammoniak zuerst zu binden und dann durch Wasser auszuwaschen. Es ist gewissermaßen ein Vorläufer der direkten Ammoniakgewinnungsverfahren der Kokereien.

Eine nennenswerte Gewinnung von Ammoniak aus Hochofengasen findet nur in Schottland statt, wo die Hochöfen nicht mit Koks, sondern mit einer eigentümlichen, nicht backenden Kohle, der *splint coal*, betrieben werden, die im Hochofenprozeß selbst erst verkocht wird und dabei natürlich beträchtliche Mengen von Ammoniak liefert. Die Ausbeute an Ammoniak beträgt nach *J. Großmann*¹ etwa 10 k Ammonsulfat auf 1 t Kohle. Das Ammoniak wird teils durch verstäubtes Wasser, teils durch Waschen in einem mit Schwefelsäure berieselten Koksturm gewonnen. Die Menge des in schottischen Hochöfen gewonnenen Ammonsulfats ist immerhin beachtenswert; sie betrug in den Jahren 1903 bis 1912 zwischen 18 000 und 22 000 t im Jahre².

Ammoniak aus bituminösem Schiefer.

Eine nicht unbedeutende, aber auch nur lokales Interesse beanspruchende Quelle des Ammoniaks bietet die schottische Schieferschwelerei.

Eine eingehende Beschreibung dieser interessanten Industrie findet sich in dem dieser Sammlung angehörenden Werke von *Scheithauer*, „Die Schwelteere, ihre Gewinnung und Verarbeitung“, dem wir die folgenden, uns hier interessierenden Angaben entnehmen:

Das Verschwelen von Schiefer, wie auch von Braunkohle hat zum Hauptzweck die Gewinnung von Schwelteer, aus welchem Paraffin und Gasöl als Hauptprodukte gewonnen werden, daneben Naphtha, Kreosotöl, Asphalt und außerdem brennbare Gase und Ammoniak.

Während aber bei der Destillation der Braunkohle die Mengen des gebildeten Ammoniaks nicht groß genug sind, um mit Nutzen gewonnen werden zu können, ist in der schottischen Schieferschwelerei die Gewinnung des Ammoniaks für die Rentabilität von ausschlaggebender Bedeutung, und zwar so sehr,

¹ Das Ammoniak und seine Verbindungen (Halle 1908), S. 21.

² Nach Bericht von *Bradbury* und *Hirsch* in Liverpool.

daß das ganze heutige Verfahren auf die Erreichung einer größtmöglichen Ammoniakausbeute zugeschnitten ist. Das Verfahren besteht darin, den Schiefer zuerst bei niedriger Temperatur für sich zu verschwelen, um den Teer in guter Qualität zu gewinnen, und dann auf den ausgeschwielten Schiefer bei höherer Temperatur Wasserdampf einwirken zu lassen. Es wurde besonders von *Young* und *Beilby* ausgebildet (engl. P. 5084/1882) und beschrieben¹ und ist auch heute noch, mit Verbesserungen in der Ofenkonstruktion und Armatur, sonst im wesentlichen unverändert in Anwendung. Die Vergasung geschieht in stehenden, von außen mit Schwel- oder Generatorgasen beheizten Retorten (Fig. 25), deren unterer Teil aus Schamotte, der obere aus Gußeisen besteht. Der untere wird auf etwa 700°, der obere auf 450° erhitzt. Die Beschickung mit frischem, auf Nußgröße zerkleinertem Schiefer und das Abziehen des ausgeschwielten Schiefers erfolgt bei den neueren Öfen durch mechanische Vorrichtungen und kontinuierlich. In dem oberen Teile der Retorte wird der Schiefer entgast („verschweilt“), in dem unteren Teile wird der hochehitze Schieferkoks der Einwirkung überhitzten Wasserdampfes ausgesetzt. Es bildet sich dabei Wassergas, und der Stickstoff des Schiefers verbindet sich gleichzeitig mit dem Wasserstoff zu Ammoniak, das durch den überschüssigen Wasserdampf vor Zersetzung geschützt wird.

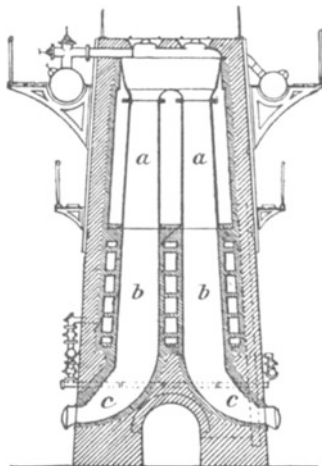


Fig. 25.

Es werden 60 bis 80 Proz. des Stickstoffs in Ammoniak verwandelt. Der Stickstoffgehalt des Schiefers ist etwa 1 Proz. Die Ammoniakherzeugung der schottischen Schieferölindustrie ist ziemlich bedeutend. Nach Bericht von *Bradbury* und *Hirsch* betrug dieselbe:

Jahr	tons
1903	37 500
1904	42 500
1905	46 000
1906	48 500
1907	51 000
1908	53 500
1909	57 000
1910	59 000
1911	61 000
1912	61 000

Man sieht, es ist eine heute noch blühende und in aufsteigender Linie sich bewegende Industrie.

¹ Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, 216; 1885, 220, 472.

2. Ammoniak durch Umsetzung einfacher Stickstoffverbindungen.

Wenn es auch eine Reihe einfacher Stickstoffverbindungen gibt, welche durch chemische Umsetzung in Ammoniak übergeführt werden können, so ist doch die Zahl derjenigen, die für die technische Gewinnung von Ammoniak in Betracht kommen können, außerordentlich beschränkt.

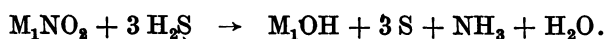
Ammoniak ist schon selbst eine sehr einfache Stickstoffverbindung, eigentlich die einfachste auch im technischen Sinne, insofern es aus leicht zugänglichen Produkten, wie Kohle und anderen wenig wertvollen pflanzlichen und tierischen Abfallprodukten, auf einfachem Wege, durch Erhitzen, und, da es bei diesen Prozessen als Nebenprodukt auftritt, auch auf wohlfeilem Wege gewonnen wird.

Mit solchen Verfahren und solchen Ausgangsmaterialien können andere Stickstoffverbindungen nicht leicht konkurrieren. In der Tat ist die am leichtesten zugängliche, natürlich vorkommende Stickstoffverbindung, der Chilisalpeter, in seinem Stickstoffgehalt augenblicklich zwar etwas billiger, oft aber auch schon teurer gewesen als das Ammoniak.

Es können als Ausgangsmaterialien nur solche Stickstoffverbindungen in Betracht kommen, die ihrerseits aus dem allerbilligsten Stickstoff, dem Stickstoff der Luft, erzeugt werden, das sind außer den Stickoxyden deren Herstellungskosten auch zu hoch sind, die Cyanide, Cyanamide und die neuerdings viel studierten Nitride. Dieselben bilden also gewissermaßen nur die Zwischenprodukte, und es handelt sich eigentlich auch hier schon um die Synthese von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft. Wir betrachten aber diese Methoden hier getrennt von denjenigen, die eine direkte Darstellung des Ammoniaks aus seinen Elementen ohne eigentliche Zwischenprozesse gestatten.

Ammoniak aus Stickstoffsauerstoffverbindungen.

Nitrite der Erdalkalien oder der Alkalien können in Lösung durch Schwefelwasserstoff quantitativ in Ammoniak übergeführt werden nach *Goerlich* und *Wichmann* (D. R. P. 87 135)



Das Verfahren ist an sich technisch natürlich aussichtslos, es ist gedacht als Verfahren, um aus Gasen der trockenen Destillation von Kohle den Schwefelwasserstoff zu entfernen und sofort als freien Schwefel zu gewinnen.

Die *Westdeutschen Thomasphosphat-Werke* (D. R. P. 151 287) erhalten Ammoniak, indem sie Stickoxyde und Mischgas zusammen über Kontaktsubstanzen leiten. Das Verfahren wird nicht ausgeübt.

Cassel (D. R. P. 175 480) leitet das durch elektrische Entladungen in Luft entstehende Gasgemisch in Alkalilösung und elektrolysiert die mit etwas löslichem Bleisalz versetzte Lösung. Aus den darin enthaltenen Nitraten und Nitriten bildet sich Ammoniak.

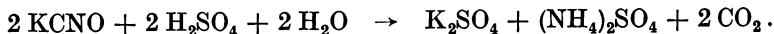
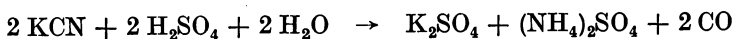
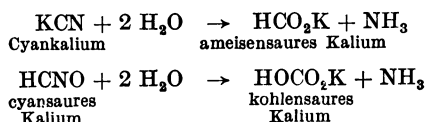
Neuerdings (D. R. P. 238 137) haben sich die *Electrochemischen Werke*, Berlin, ein Verfahren schützen lassen zur Herstellung von Ammoniak durch Einwirkung von Stickstoffsauerstoffverbindungen auf Wasserstoff oder auf Gemische von Wasserstoff und Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Katalysatoren. Es wird dabei erhitzt, die einzuhaltende Temperatur ist wesentlich von der Natur und der Konzentration der verwendeten Kontaksubstanzen abhängig.

Steinmetz (amer. Patent 1062805) läßt den elektrischen Flammenbogen auf Gemische von Wasserdampf und Luft einwirken. Der Wasserdampf zersetzt sich dabei, und es bildet sich einerseits Ammoniak, andererseits Stickstoffsauerstoffverbindungen. Als Endprodukte entstehen Ammonitrat und -nitrit. Es ist die Nachahmung der Wirkung des Gewitters.

Alle diese Verfahren haben vorläufig nur akademischen Charakter und werden ihn auch wohl behalten. Sie seien nur der Vollständigkeit halber hier erwähnt.

Ammoniak aus Cyanverbindungen.

Wir werden in dem Kapitel über die Cyanverbindungen Gelegenheit haben, zu sehen, daß dieselben unter der Einwirkung des Wassers mehr oder weniger leicht in Ammoniak und Carbonylderivate zerfallen



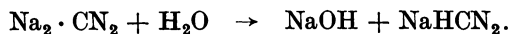
Der Zerfall geschieht bei den Alkali- und Erdalkalicyaniden besonders leicht in neutraler oder alkalischer Lösung. In saurer Lösung findet dieselbe nur dann statt, wenn konzentrierte Schwefelsäure angewandt wird, andernfalls entsteht freie Blausäure, welche entweicht. Auch bei Arbeiten mit Rückflußkühler entstehen nur ganz geringe Mengen von Ameisensäure und Ammoniak¹. Die Zersetzung mit Säuren hat deswegen eine technische Bedeutung nicht. Außerdem würde man das mit dem Cyan verbundene Alkali dabei in wertlose Sulfate überführen, während man bei Einwirkung von Wasser auf Cyanalkalien die viel wertvolleren Formiate oder Carbonate erhält.

Die Zersetzung der Cyanide wird durch Erhöhung der Temperatur gefördert. Am lebhaftesten ist sie beim Erhitzen mit Wasser unter Druck auf Temperaturen von 100 bis 200° oder bei Einwirkung von Wasserdampf auf hochoerhitzte oder glühende Cyanide.

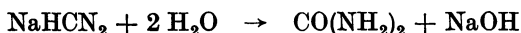
Von den verschiedenen Klassen von Cyanverbindungen zersetzen sich am leichtesten die cyansauren Salze, schon beim Stehen der wässrigen Lösung, leichter beim Erhitzen derselben.

¹ *Sulzer, Zft. f. angew. Chemie* 1912, 1270.

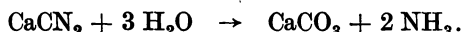
Danach kommen die Cyanamidsalze, die ja auch in chemischem Sinne als Abkömmlinge der Cyansäure aufzufassen sind, nämlich als Metallverbindungen des Amids der Cyansäure. Die Dimetallcyanamidverbindungen, der Alkali- und Erdalkalireihe, zu welchen als wichtigste Dicalciumcyanamid, der Kalkstickstoff, gehört, bei der Berührung mit Wasser zunächst in die Monometallcyanamide über:



Dieses geht bei weiterer Einwirkung von Wasser in der Kälte schon im Erdboden, sonst durch Erhitzen zuerst in Harnstoff und dann in Ammoniak über:



oder bei Anwendung von Kalkstickstoff mit dem Endergebnis



Schwerer zersetzen sich die Rhodanverbindungen. In wässriger Lösung sind sie sowohl in der Kälte wie beim Kochen beständig. Erst beim trockenen Erhitzen mit Kalk entwickeln sie Ammoniak.

Dasselbe gilt von den Doppelcyaniden im allgemeinen und insbesondere von den Ferrocyanosalzen. In wässriger Lösung sind sie sehr beständig, nur konzentrierte Säuren führen sie in Ammoniaksalze über. Wasser entwickelt nur mit den hochehitzten Ferrocyaniden Ammoniak.

Die Beständigkeit der Ferrocyanosalze gegen Wasser war der Grund, weswegen man früher aus den Cyankalium enthaltenden Rohschmelzen zuerst Ferrocyankalium herstellte und durch Umkrystallisieren reinigte. Mit Cyankalium hätte man alle diese Operationen nicht vornehmen können, ohne den größten Teil zu Ammoniak zu zersetzen.

Die älteren Verfahren zur Herstellung von Cyanverbindungen mit dem Stickstoff der Luft und Alkali- oder Erdalkali-Kohlegemisch, welche wir später betrachten werden, so besonders die Verfahren von *Marqueritte* und *Sourdeval*. *Mond*, *Lambilly* erstrebten im Grunde die Herstellung von Ammoniak aus diesen Cyanverbindungen, da ja letztere damals noch keinen bedeutenden Absatz hatten. Sie suchten auf diesem Umwege die Synthese des Ammoniaks aus dem Stickstoff der Luft zu erreichen. Der direkte Weg zu dieser Synthese ist ja erst später gangbar geworden.

Man verzichtete natürlich darauf, die Cyanide zuerst rein darzustellen oder zu isolieren, sondern setzte gleich das rohe Cyankalium, Cyancalcium- oder Cyanbariumgemisch in demselben Ofen, in dem es erzeugt war, der Einwirkung von Wasserdampf aus. Vorher ließ man das cyanisierte Gemisch auf Temperaturen zwischen 300 bis 500° abkühlen. Es ist dies nötig, da sonst das gebildete Ammoniak wieder zum mehr oder weniger großen Teile sich zersetzen würde.

Das gebildete Ammoniak wird abgesaugt und in geeigneter Weise durch Waschen mit Wasser oder Säuren fixiert. Das zurückbleibende Carbonat des

mit dem Cyan verbunden gewesenen Alkalis oder der alkalischen Erde kann wieder, ev. nach Zusatz von Kohle, zur Herstellung von Cyanverbindungen benutzt werden.

Fogarty (engl. P. 5361/1883) nimmt die Herstellung von Cyanid und Ammoniak gleich in einer Operation vor. Er führt stark erhitztes Generatorgas in einem Turm abwärts, in welchem ein Regen von einem fein gepulverten Alkali Kohlegemisch herabfällt. Dasselbe verwandelt sich in Berührung mit dem glühenden Stickstoff in Cyanid und fällt nun in ein im Boden des Turmes befindliches Wassergefäß, gibt hierin kohlen-saures Alkali und Ammoniak, welches sich dem Gasstrom beimischt und mit demselben entfernt wird.

Mackey und *Hutcheson* (engl. P. 13315/1894) führen in einen generatorartigen Ofen ein Gemisch von Holzkohle oder Koks mit Pottasche, Ätzkali oder anderer Kalisalze und etwas weniger als $\frac{1}{5}$ der entsprechenden Natrium-, Calcium- oder Bariumverbindung ein und setzen das Gemisch durch unten eingeführten Gebläsewind in Glut. Das in der Glutzone gebildete Cyankali verflüchtigt sich mit dem entstandenen Generatorgas und wird in der oberen, kälteren Ofenzone durch Einführung von Wasserdampf zersetzt. In dem engl. P. 18792/1894 verwenden sie einen Ofen mit zwei Kammern an, die unten miteinander verbunden sind. In der ersten Kammer befindet sich nur Koks, in der zweiten das Koks-Pottasche-Barytgemisch. Der Wind streicht zuerst durch die erste Kammer, und das entstandene heiße Generatorgas tritt in die zweite Kammer über, wo es in der besprochenen Weise KCN und NH_3 bildet.

Swindells und *Lancaster* (franz. P. 115 832) führen das in Hochöfengasen vorkommende Cyan durch Einwirkung überhitzten Wasserdampfes in Ammoniak über.

Dunnachie (D. R. P. 215 532) hat sich neuerdings ein etwas abgeändertes Verfahren schützen lassen, um das in den Gasen von Hochöfen, Koksöfen, Gasgeneratoren dgl. enthaltene, freie oder gebundene Cyan mittelst Wasserdampf in Ammoniak überzuführen. Eine direkte Einführung von Wasserdampf verwirft er wegen der in den Öfen herrschenden hohen Temperatur, bei welchen das gebildete und das schon vorhandene Ammoniak durch Wasserdampf zersetzt werden würden. Die Gase werden daher durch die Öffnungen *p* (Fig. 26) der Hochglutzone des Ofens entzogen und durch die Rohre *h* und *H* nach entsprechender Abkühlung in einen Mischapparat geführt, in welchem sie mit Wasserdampf zersetzt werden. Dann werden die Gase durch Schwefelsäure von Ammoniak befreit und durch die Rohre *t* und *U* und die Öffnungen *k* in die oberste Ofenzone zurückgeführt. Hier treffen sie auf die eingeführte Be-

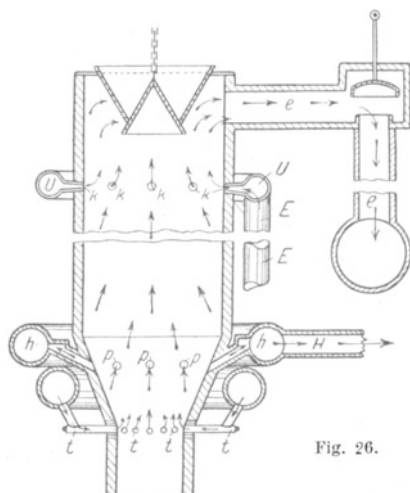


Fig. 26.

schickung und entwickeln aus dem Stickstoff der Kohlen weitere Mengen Ammoniak.

Devaucelle, Paris, läßt (D. R. P. 247 451) Gemische von Stickstoff und Kohlenwasserstoffen, z. B. Naphthalin, auf ein Gemisch von kieselsäure- und tonerdefreier Kohle und Verbindungen der Alkalien oder alkalischen Erden einwirken, welches er aber originellerweise nicht in lockerer, poröser Form, sondern in dichten, festen Stücken anwendet. Es bildet sich eine rindenartige Schicht von Cyaniden auf diesen Stücken, welche durch eine nachfolgende Behandlung mit Wasserdampf unter Ammoniakbildung zersetzt wird. Diese abwechselnde Behandlung mit Stickstoff-Kohlenwasserstoff und mit Wasserdampf wird mehrere Male wiederholt, bis der mechanische Zerfall des stückigen Materials der Fortsetzung des Verfahrens Schranken setzt.

Eingehend hat sich *Sulzer-Rieter*¹ (D. R. P. 243 797) mit der Frage der Zersetzung von Cyaniden durch Wasser beschäftigt, von eigentlichen Cyaniden sowohl, wie von Cyanamidsalzen, worauf wir später zurückkommen werden.

Eine etwa 10 proz. Cyanidlösung, in offener Schale eingedampft, zersetzte sich nach *Sulzer-Rieter* zu etwa 13 Proz. Bei Kochen von Cyankalium mit mehr oder weniger verdünnter Natronlauge wurden nur Spuren von Ammoniak erhalten. Ätznatron wirkt also unter diesen Bedingungen konservierend. Höhere Ausbeuten an Ammoniak bis 64 Proz. der Theorie erhielt *Sulzer* beim Erhitzen von Cyanidlösungen unter Druck bei 130 bis 170°. Bei dem Erhitzen ist die Gegenwart von metallischem Kupfer zu vermeiden, da sich dann unlösliche Kupfercyanide bilden, die sich der Zersetzung entziehen.

Daneben soll dann Ameisensäure gewonnen werden. Ein Erfolg des Verfahrens scheint unter gewissen Bedingungen möglich. Es befindet sich noch im Versuchsstadium.

Auch direkt aus den rohen Cyanverbindungen, wie sie bei der Reinigung cyanhaltige Gase, besonders des Leuchtgases, aus den Gasreinigungsmassen abfallen, hat man Ammoniak zu gewinnen versucht, so z. B. *Burkheiser* bei seinem Verfahren, den in Gasmassen aufgespeicherten Schwefel für die Herstellung von Ammoniak dienstbar zu machen und den Bezug von Schwefelsäure zu umgehen. Außerdem wird auf diese Weise vermieden, die ziemlich umständliche und nicht mehr sehr lohnende Trennung der in den Gasreinigungsmassen enthaltenen Cyan-, Ferrocyan- und Rhodanverbindungen auszuführen.

Simonin (engl. P. 253 601/1909) extrahiert die gebrauchte Gasreinigungsmasse zuerst mit Tetrachlorkohlenstoff, behandelt dann mit Dampf und destilliert schließlich trocken mit Kalk oder Alkali, wobei sämtliches Cyan in Ammoniak übergeführt wird.

Die *Soc. d'éclairage, chauffage et de force motrice* (franz. P. 454 990) ziehen zunächst den Schwefel mit der zwischen 150 bis 190° übergehenden Fraktion des Leichtbenzins aus und destillieren die Kalk und Schwefel enthaltenden Massen in einem mit Dampf gesättigten Luftstrom. Die Ferrocyanide gehen hierbei bei 550° in Sulfo cyanate, und diese gehen schließlich unter der

¹ Zft. f. angew. Chemie 1912, 1268.

Einwirkung des Kalkes in Ammoniak über. Es bleibt ein wasserhaltiges Eisenoxyd zurück, das sich wieder als Reinigungsmasse vorzüglich eignet.

Bei dem *Burkheiser*schen Ammonsulfat-Gewinnungsverfahren wird, wie wir schon (S. 85) sahen, das Gas mit einer Suspension von Raseneisenerz gewaschen, und zwar das nur teerfrei gemachte, aber sonst noch alle Verunreinigungen, Cyan, Schwefelwasserstoff und Ammoniak enthaltende Gas. Cyan wird dabei als Rhodanammon gebunden. Seine Lösung nun wird nach Angabe von *Kedesdy*¹ mit Kalk gekocht und das erhaltene Rhodan calcium durch Erhitzen unter Entbindung von Ammoniak zersetzt. Oder man gibt (siehe S. 87) das Rhodan calcium auf die zu vergasende Kohle.

Auch Blausäure läßt sich bei höherer Temperatur, ohne an Metalle gebunden zu sein, durch Wasserdampf in Ammoniak überführen. Günstig wirkt dabei nach *Hauff* (D. R. P. 232 878) Berührung mit Kontaktkörpern, die keinen Sauerstoff abgeben, unter anderem von feuerfestem Porzellan oder Schamotte. Bei Temperaturen zwischen 1000 und 1300°, am besten 1200°, werden bis 90 Proz. der Blausäure in Ammoniak verwandelt. Das Verfahren läßt sich auf rohe, blausäurehaltige Gase anwenden.

Einen bedeutenden Umfang scheint in den letzten Jahren die Gewinnung von Ammoniak oder Ammoniaksalzen, vorzugsweise Ammonsulfat aus Kalkstickstoff anzunehmen. Insofern die Verwendung des Kalkstickstoffs oder des Ammonsulfats als Stickstoffdünger in Betracht kommt — und eine andere Verwendung kommt eigentlich gar nicht in Frage —, erscheint die technische Gewinnung von Ammoniak daraus eigentlich überflüssig und widersinnig, geht doch der Kalkstickstoff, wie wir im Eingange dieses Kapitels sahen, im Boden schon von selbst in Ammoniak über und kommt erst als solches, bzw. nach der Verwandlung in Nitrate, welche alles Ammoniak im Boden erst durchmachen muß, zur Wirkung.

Man darf nur zweierlei nicht vergessen. Einmal ist Kalkstickstoff wegen seiner stark alkalischen Reaktion für einzelne Bodenarten, wie reinen Sandboden, nicht anwendbar. Außerdem begegnete die Einführung des stäubenden und unansehnlichen Kalkstickstoffs im Anfange großen Schwierigkeiten bei der Konkurrenz mit dem schön krystallinischen Chilisalpeter und Ammonsulfat, den beiden wichtigsten Stickstoffdüngern. Das sehr konservative Publikum, wie es die ackerbautreibende Bevölkerung ist, urteilt ja gern nach dem äußern Scheine. Notgedrungen gingen daher die Kalkstickstoffproduzenten dazu über, einen Teil ihrer Ware in Ammonsulfat umzusetzen, um nur ihre Gesamtproduktion aufrechterhalten zu können. Ob bei dem zweifellos bevorstehenden Preissturze des schwefelsauren Ammoniaks und nachdem das Vorurteil gegen den Kalkstickstoff, dessen unangenehmes Stäuben man auch zu beseitigen gelernt hat, allmählich verschwindet, diese vom wissenschaftlichen Standpunkte als zwecklos zu bezeichnende Überführung von Calciumcyanamid in Ammonsulfat weiterleben wird, erscheint wohl etwas zweifelhaft.

¹ Deutsche Gas- u. Wasserfach-Beamten-Ztg. 1913, 359.

Aus den angeführten Gründen beschäftigte man sich schon in der Kindheit der Kalkstickstoffindustrie mit dem Problem der Ammoniakgewinnung. *Frank* fand (D. R. P. 134 289), daß sich das Calciumcyanamid durch Erhitzen mit Wasser oder Wasserdampf zu 97 Proz. in kohlen sauren Kalk und Ammoniak umsetzt, wenn man die Erhitzung bei höherer Temperatur und ev. unter Druck vornimmt, während Cyanamid selbst über 40° zunächst in Dicyandiamid übergeht, welches bei Erhitzen Melam und Ammoniak, bei Erhitzen mit Wasser auf 160 bis 170° Melanurensäure, Kohlensäure und Ammoniak gibt.

Die *Gesellschaft für Stickstoffdünger*, Westeregeln (D. R. P. 198 706), vermischt die Metallcyanide oder Metallcyanamide zunächst mit Chlorcalcium und setzt sie dann der Einwirkung von Wasserdampf bei höherer Temperatur aus. Nach dem österr. P. 36 444 verreibt man Calciumcyanamid mit Chlorcalcium zu einer Paste, die allmählich erstarrt und bei Erhitzen Ammoniak entwickelt.

Die *Stickstoffwerke* Spandau (D. R. P. 219 932) vermischen Kalkstickstoff mit sauren Salzen der Alkalien oder alkalischen Erden und führen denselben dadurch in ein nicht stäubendes Produkt über, während ein Teil desselben in Ammoniaksalz übergeht. Es kann also so direkt ein ammoniumsulfathaltiges Düngemittel hergestellt werden.

Nach dem D. R. P. 236 705 der *Bayerischen Stickstoffwerke* erzielt man eine völlige Umwandlung des Kalkstickstoffs in Ammoniak schon durch Erhitzen mit Wasser auf 2 bis 3 Atm. unter Vermeidung der Bildung von Dicyandiamid, wenn man die Einwirkung im Gegenstrom in einem Apparat nach Art der Destillierkolonne vor sich gehen läßt.

Ganz ähnlich verfährt der *Österr. Verein für chemische und metallurgische Produktion*, Aussig (D. R. P. 251 934). Die Zersetzung des Kalkstickstoffs geschieht in mehreren hintereinander im Kreisprozeß schaltbaren Gefäßen, so daß der aus dem ersten entwickelte Brüden die übrigen durchstreifen muß, und der Druck in jedem vorhergehenden Gefäß durch die Summe der Drucke in den nachfolgenden bedingt wird. Man regelt dieselben derart, daß in dem ersten Gefäß eine Temperatur von 280° erreicht wird.

Dieselbe Firma erhitzt nach dem österr. P. 42 810 den Kalkstickstoff mit Wasser unter Druck auf 180°. Die entwickelten Dämpfe durchstreichen unter Druck einen Dephlegmator, aus dem das Ammoniak kontinuierlich abgelassen wird, während das kondensierte Wasser in das Zersetzungsgefäß zurückfließt.

Das bereits erwähnte Patent (D. R. P. 243 797) von *Sulzer-Rieter* (siehe S. 106) erstreckt sich auch auf die Zersetzung von Cyanamidsalzen.

Colett & Eckart (D. R. P. 244 452) erhitzen Cyanide oder Cyanamide zusammen mit Nitraten, bzw. Kalksalpeter und Wasserdampf. Es tritt eine sehr rasche Verseifung ein. Der verbleibende Rückstand, mit Salpetersäure behandelt, liefert ein hochprozentiges Düngemittel. Nach Angabe von *Wäser*¹ soll bei der Zersetzung des Kalkstickstoffs mit überhitztem Wasserstoff als Nebenprodukt Kohlenstoff in Form von Graphit gewonnen werden.

¹ Chem.-Ztg. 1913, 1349.

Nach *Siebner*¹ bestehen Anlagen zur Gewinnung von Ammonsulfat aus Kalkstickstoff in Terni und Piano d'Orte, bei Paris, in Vileworde bei Brüssel, in Knapsack bei Köln, in Trostberg (Oberbayern) und in Japan.

Ammoniak aus Nitriden.

An die Ausnutzung der Nitride zur Herstellung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft ist man verhältnismäßig spät herangetreten. Und es ist dies auch nicht verwunderlich, wenn man betrachtet, welche Hilfsmittel eine derartige Fabrikation voraussetzt.

Wie wir oben sahen, verbinden sich ja verschiedene Metalle und Metalloide ziemlich leicht mit Stickstoff, so Bor, Silicium, Aluminium, Magnesium u. a. m. Aber es sind dies alles Elemente, die in freiem Zustande darzustellen schwierige und kostspielige Operationen erfordert. Und um Ammoniak aus ihren Nitriden zu gewinnen, muß man sie der Einwirkung des Wassers aussetzen, wobei sie wieder in die mehr oder weniger wertlosen Oxyde übergehen.

Nun kann man ja auch die vorherige Isolierung der nitridbildenden Elemente als solche umgehen und den Stickstoff auf Gemische der Oxyde mit Kohle einwirken lassen. Aber dazu gehören sehr hohe Hitzgrade, so daß nur der elektrische Ofen dafür in Frage kommen kann. Die Herstellung der Nitride wird dadurch wieder kostspielig; auch kommt die Abnutzung des Ofenmaterials hinzu.

Es gibt ja hier allerdings einen Spezialfall, wo die Nitridarstellung lohnend wird, weil sie gestattet, von unreinem Tonerdemineral ausgehend, reine Tonerde von dem als Zwischenprodukt auftretenden Nitrid zu erhalten, wobei das Ammoniak eigentlich als Nebenprodukt abfällt. Die zwei Operationen stellen hier gewissermaßen das Aufschließen des Tonerderohmaterials dar, welches an sich zwar kostspieliger ist als die alten Aufschließverfahren, sich aber durch die unlösbar damit verknüpfte Gewinnung des Ammoniaks bezahlt macht. Doch hat dieses so genial erdachte und mit kühner Engerie in den Großbetrieb eingeführte Verfahren *Serppeks* scheinbar die Kinderkrankheiten noch nicht überwunden.

Aussichtsreicher erscheint noch ein anderes Verfahren, im Prinzip wenigstens, wo gewisse Nitride zur Gewinnung von Ammoniak nicht mit Wasser, sondern mit Wasserstoff behandelt werden. Sie gehen dabei unter NH_3 -Abspaltung in wasserstoffreichere Verbindungen oder gar in Hydride über, die durch Einwirkung von Stickstoff wieder in Nitride oder wenigstens stickstoffhaltige Produkte übergehen, mit denen das Spiel von neuem beginnen kann.

Es wird hier also die Vereinigung von Stickstoff mit dem Wasserstoff an dem Nitrid gewissermaßen als Reaktionsvermittler vollzogen. Das Metall bleibt stets in reaktionsfähiger Form erhalten und wirkt wie eine Kontaktsubstanz, nur daß die einzelnen Phasen der Kontaktwirkung hier räumlich und zeitlich getrennt sind.

¹ Chem.-Ztg. 1913, 1074.

Die im folgenden besprochenen Patente beziehen sich teils auf die Gewinnung von Ammoniak aus Nitriden, teils auf die Gewinnung von Nitriden, aus denen dann in bekannter Weise Ammoniak erzeugt werden kann.

Den Reigen der Nitrid-Patente eröffnete *Mehner* mit seinem D. R. P. 88 999, gekennzeichnet durch die im elektrischen Ofen in einer Operation ausgeführte Reduktion von Metalloxyden durch Kohle zu Metallen und die Überführung derselben in Nitride durch Einwirkung von Stickstoff. Der Fortschritt liegt in der Verwendung des elektrischen Ofens zu diesem Zweck. Die erforderlichen Temperaturen sind so hoch, daß man in Retorten mit Außenheizung nicht arbeiten kann. Schamotte leitet die Wärme zu schlecht, und Eisen wird durch die Feuergase, selbst wenn sie keinen überschüssigen Sauerstoff enthalten, zerfressen.

Die so hergestellten Nitride sollen entweder als Ausgangsmaterial für Ammoniak dienen oder direkt als Stickstoffdünger verwendet werden.

Mehner ist die Einführung der Nitride selbst in die Landwirtschaft nicht gelungen; wie *Neuburger*¹ meint, sei der Herstellungspreis zu hoch gewesen. Nach *Stutzer*² ist aber auch die Entwicklung von Ammoniak aus dem von *Mehner* besonders empfohlenen Siliciumnitrid zu träge, als daß die Pflanze genügend Nutzen davon hätte. Die Menge des in einer Vegetationsperiode entwickelten Ammoniaks ist zu gering. Neuerdings ist die Herstellung eines im wesentlichen Siliciumnitrid enthaltenden Düngemittels wieder von *Otto Frank* (D. R. P. 248 697) aufgenommen. In einem Ofen werden nichtschmelzende Gemenge von Silicium und Kalk, Silicium und Baryt, Silicium, Eisen und Kalk, Silicium und Magnesit usw. bei etwa 1000° mit Stickstoff behandelt. Der heiße Stickstoff wird erhalten, indem man komprimierte Luft, mit etwas Wasserdampf gemischt, durch einen auf 800 bis 900° erhitzten Apparat leitet, in welchem Kupferwände und Kupferdrahtnetzgewebe den Sauerstoff absorbieren. Es sind mindestens zwei derartige Apparate vorhanden. Nachdem ein Apparat mit Sauerstoff gesättigt, wird durch Einblasen von Wassergas wieder metallisches Kupfer regeneriert. Auch *Frank* will diese rohen Nitride direkt als langsam ihren Stickstoff im Boden abgebende Düngemittel verwerten.

Ein allgemein anwendbares Verfahren zur Gewinnung von Nitriden aus Luftstickstoff ließen sich *Borchers* und *Beck* schützen (D. R. P. 196 323), gekennzeichnet dadurch, daß eine das nitridbildende Metall enthaltende Legierung in geschmolzenem Zustande mit Stickstoff behandelt wird, während gleichzeitig die gleiche Menge des als Nitrid austretenden Metalls durch Elektrolyse von Metalloxyden oder Metallsalzen der Legierung wieder zugeführt wird, und zwar in folgender Weise. Ein Gemisch, z. B. von Zinn und Magnesium, wird eingeschmolzen (Fig. 27) und in eine in dasselbe eintauchende Zelle *b* mit den Kohleanoden *d* eingetragen. Die Legierung *c* bildet die Kathode. Durch den elektrischen Strom wird nun das Salzgemisch *e* zum Schmelzen gebracht und gleichzeitig elektrolysiert, wobei das ausgeschiedene

¹ Zft. f. angew. Chemie 1905, 1762.

² Zft. f. angew. Chemie 1910, 1843.

Magnesium in die geschmolzen erhaltene Legierung wandert. In diese Legierung wird nun außerhalb des Bades durch die Rohre *f* Stickstoff eingeblasen. Es bildet sich Magnesiumnitrid, welches sich in *g* ansammelt, während das von Magnesium befreite Metall zur Elektrolysezelle zurückfließt, um dort wieder Magnesium aufzunehmen.

In einer Operation will die *Compagnie Bordelaise des Produits Chimiques* (franz. P. 440 217) Nitride und Ammoniak erzeugen, indem sie nitridbildende Elemente, wie Bor, Titan, Calcium, Magnesium u. a., mit Wasserstoff bindenden Katalysatoren, wie Nickel, Eisen, Kobalt, mischt und bei Rotglut Stickstoff und Wasserstoff darüberleitet. Es entstehen intermediär Nitride, aus denen durch Einwirkung des Wasserstoffs unter Mitwirkung der Kontaktmetalle Ammoniak sich bildet.

Man kann in manchen Fällen Nitride direkt mit Hilfe von Luft unter Umgehung der Isolierung des Stickstoffs gewinnen, wenn man dem Nitridbildungsgemisch einen genügenden Überschuß an Kohle zusetzt, um den Sauerstoff der Luft aufzufassen. Immerhin ist dies nicht immer möglich und bringt manche Unzuträglichkeiten mit sich. *Roth* (D. R. P. 197 393) will den Sauerstoff durch Dialyse zurückhalten. Die Luft passiert zunächst eine 60 mm starke Membran aus gebranntem Ton. Der Stickstoff diffundiert rascher und hat Zeit, unter Nitridbildung auf die entsprechenden Gemische (z. B. Eisen, Zink, Silicium und Carbide) einzuwirken. Eine nachträgliche Einwirkung des Sauerstoffs ist ungefährlich.

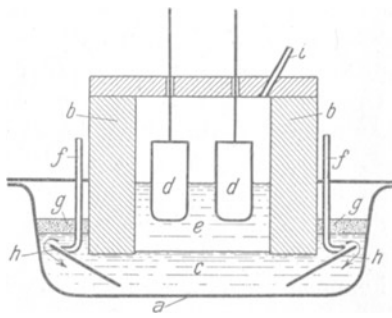


Fig. 27.

Die Stickstoffverbindungen des Siliciums sind vielfach Gegenstand technischer Versuche gewesen, wozu die Billigkeit des Ausgangsmaterials natürlich anlockte. Es wären hier besonders die Patente von *Alf Sinding Larsen* und *Ole Johannes Storm* zu nennen. Obgleich Silicium sich bei hohen Temperaturen leicht mit Stickstoff verbindet, ist es schwer, die Umwandlung desselben zu Ende zu führen, da das die Oberfläche bedeckende Nitrid das Silicium der weiteren Einwirkung des Stickstoffs entzieht. Deshalb empfehlen *Larsen* und *Storm* (D. R. P. 217 037), das Silicium in Metallen zu lösen, mit welchen es bei der Reaktionstemperatur flüssige Legierungen bildet, z. B. Aluminium, Eisen u. a. m. Es läßt sich dann die Gesamtmenge des Siliciums in Nitrid überführen. Nach dem D. R. P. 229 638 derselben Erfinder wird Silicium in Dampfform mit hoch erhitztem Stickstoff zusammengebracht, am besten gleich im Anschluß an die Darstellung des Siliciums. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ. Sogar aus kieselensäurehaltigen Mineralien erhielten *Larsen* und *Storm* Nitride, indem sie dieselben im elektrischen Ofen zum Verdampfen brachten und gleichzeitig Stickstoff und reduzierende Gase darüberleiteteten (D. R. P. 231 090). Verwandt wurden Feldspat, Quarz, Kaolin, Apatit, Kalkstein, Dolomit sowie Gesteinsarten wie Granit usw.

Es entstehen Gemische verschiedener Nitride von Silicium, Aluminium, Kalium neben Blausäure, Cyaniden und Cyanamiden.

Hierher gehört auch die früher (S. 19) erwähnte Darstellung von Stickstoffsilicium aus Ferrosilicium.

A. Kolb (D. R. P. 222 237) erhält stickstoffhaltige Siliciumcalciumverbindungen durch Einwirkung von Stickstoff auf Calciumsilicid bei Temperaturen über 1000°.

Die Bildung des Stickstoffsiliciums aus Kieselsäure, Kohle und Stickstoff wird schon bei niederer Temperatur in gewöhnlichen Feuerungsöfen ausführbar, wenn man andere Metalle oder deren Oxyde, Hydroxyde oder Salze zumischt (*Badische Anilin- und Sodafabrik*, D. R. P. 234 129). Bei Arbeiten in höherer Temperatur, im elektrischen Ofen, wirken diese Zusätze beschleunigend. Durch Erhitzen dieser so erhaltenen Gemische von Stickstoffsilicium und anderen Nitriden mit Lösungen oder Suspensionen von basisch wirkenden Oxyden, Hydroxyden oder Salzen wird nach D. R. P. 236 342 und 236 892 derselben Firma Ammoniak gewonnen. Oder (D. R. P. 241 510) die Nitride werden mit derartigen basischen Verbindungen, z. B. Ätznatron, gemischt und bei höherer Temperatur, etwa 400°, Wasserdampf darübergeleitet. Unter diesen Bedingungen sollen die Stickstoffverbindungen unter Abgabe von Ammoniak praktisch vollkommen zersetzt werden.

*Serpek*¹ hält die Verarbeitung der Siliciumnitride, wie auch der gleich zu besprechenden Titanitride für zu kompliziert und zu kostspielig, um den Anforderungen eines Großbetriebes genügen zu können. Tatsächlich scheint es auch nie zu einer praktischen Ausnutzung dieser Verfahren gekommen zu sein.

Die Darstellung von Ammoniak aus Titanstickstoffverbindungen ließ sich schon 1871 (franz. P. 92 346) *Tessié du Motay* patentieren. Titanitride im Wasserstoffstrom erhitzt, spalten Ammoniak ab und gehen in stickstoffärmere Verbindungen über, die durch Einwirkung von Stickstoff wieder in die ursprünglichen Nitride zurückverwandelt werden können. Es läßt sich also aus derselben Menge Titanitrid durch abwechselndes Überleiten von Wasserstoff und Stickstoff eine unbegrenzte Menge Ammoniak erzeugen.

In neuerer Zeit ist das Gebiet der Titanstickstoffverbindungen vorzüglich von der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* bearbeitet worden. Die technisch am leichtesten zu erhaltende Verbindung ist das sog. Cyanstickstofftitan, $Ti_{10}C_2N_8$, welches sich, wie früher (S. 20) erwähnt, bei Einwirkung von Stickstoff und Kohlenstoff auf Titansäure, bzw. titansäurehaltige Erze bildet und sich daher in den Hochofenschlacken vorfindet. Die neuere Technik stand hier nicht vor der Aufgabe, die Herstellung der Titanstickstoffverbindungen praktisch auszugestalten, sondern vielmehr für die Gewinnung von Ammoniak aus denselben gangbare Wege zu finden. Die Titanitride gehören zu den beständigsten Stickstoffverbindungen, eine Abspaltung des Ammoniaks erfolgt erst bei energischem Schmelzen mit Alkalihydroxyden oder Überleiten

¹ Vortrag auf der Versamml. des Ver. deutsch. Naturf. u. Ärzte, Wien 1913; Chem.-Ztg. 1913, 1197.

von Wasserdampf in der Glühhitze, Methoden, welche teils zu kostspielig sind, teils nur ungenügende Ausbeute geben. Bessere Resultate werden nach dem D. R. P. 202 563 erhalten, wenn man das Cyanstickstofftitan mit oxydierenden Mitteln behandelt unter Vermeidung zu hoher, eine Oxydation des Ammoniaks zu Stickstoff herbeiführender Temperaturen. Die Ausbeuten sollen quantitativ sein. Als Oxydationsmittel dienen Schwefelsäure, Kaliumbisulfat, Ferrosulfat und Schwefelsäure u. a. m.

Nach dem Zus.-P. D. R. P. 203 748 können Gemische von Ammoniak und Stickoxyden erhalten werden, wenn man die Behandlung des Cyanstickstofftitans mit Oxydationsmitteln bei Gegenwart von Kontaksubstanzen vor sich gehen läßt. Auch die eigentlichen Titanitride lassen sich nach diesem Verfahren zur Herstellung von Ammoniak und Stickoxyden benutzen (D. R. P. 204 204). Man erhält mit Oxydationsmitteln bei Gegenwart von Kontaksubstanzen durch Wasser oder Wasserdampf eine glatte Umsetzung. Es können (D. R. P. 204 475) bei Gegenwart von Wasserdampf auch solche Metallsalze, -oxyde oder -hydroxyde als Oxydationsmittel erfolgreich verwendet werden, die an sich auf Titanstickstoffverbindungen nicht oxydierend wirken. Nach dem D. R. P. 204 847 können die Titanstickstoffverbindungen auch durch Erhitzen mit Säuren oder Säure abspaltenden Salzen unter Ammoniakspaltung zersetzen, ohne daß eine Oxydation eintritt, wenn man die Temperatur nicht zu hoch gehen läßt. Die erhaltenen Lösungen werden dann auf Ammoniak und Titansäure verarbeitet.

Auch die Stickstoffverbindungen des Molybdäns sind von der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* in den Kreis ihrer Untersuchungen gezogen worden. Sie lassen sich (D. R. P. 246 554) erhalten, wenn man Sauerstoffverbindungen des Molybdäns bei erhöhter Temperatur mit Stickstoff bei Gegenwart reduzierender Gase unter Druck behandelt. Das gebildete Nitrid kann durch Behandeln mit Wasserstoff oder Wasserdampf Ammoniak geben. Man kann auch (D. R. P. 250 377) die Behandlung der Molybdänsäureverbindungen mit reduzierenden Gasen zuerst, getrennt von der nachfolgenden Behandlung mit Stickstoff, vornehmen. Die erstere Operation soll (D. R. P. 259 648) bei etwa 1000° vorgenommen werden und dann der Stickstoff bei gewöhnlichem Druck über die reduzierten Massen geleitet werden. Gegenwart von Katalysatoren, wie z. B. Eisen, Kobalt, Nickel oder deren Verbindungen, befördert die Nitridbildung (D. R. P. 259 649).

Die besprochenen Verfahren zur Darstellung von Molybdännitriden lassen sich auch auf das Wolfram übertragen (D. R. P. 259 647). Dabei muß wenigstens der Stickstoff unter Druck zur Einwirkung gebracht werden. Befördert wird die Nitridbildung, wenn, besonders gegen Ende der Umsetzung, etwas Wasserstoff zugegen ist. Die dabei entstehenden geringen Mengen von Ammoniak erleichtern die völlige Umwandlung in Wolframnitrid.

Verschiedentlich hat man den Borstickstoff zur Gewinnung von Ammoniak heranzuziehen versucht.

Basset (engl. P. 4338/1879) tränkte Kohle mit Lösungen von Borsäure oder Boraten und mischte mit verschiedenen Oxyden, wie Magnesia, Kalk, Baryt,

Tonerde, Manganoxyd, Eisenoxyd, Titaneisen u. a. m. Dies Gemisch wurde in Retorten auf Rotglut erhitzt und Stickstoff, bzw. stickstoffhaltige Verbrennungsgase darübergeleitet. Nach genügender Stickstoffabsorption wird Wasserdampf darübergeleitet, und es entsteht Ammoniak. Ganz ähnlich verfuhr *Tucker* (D. P. R. 13 392). Auch er tränkte Kohle mit Lösung von borsauren Alkalien, gemischt mit Alkalicarbonaten und Boraten des Mangans, Antimons, Zinns, Eisens usw., und leitete mit Stickstoff angereicherte Luft über das glühende Gemenge. Das mit Wasserdampf daraus entwickelte Ammoniak führte er mit Kohlensäure aus Verbrennungsgasen durch eine Suspension von Gips in Wasser, wobei durch doppelte Umsetzung Calciumcarbonat und Ammonsulfat entstand.

In neuester Zeit haben *Stähler* und *Elbert*¹ (D. R. P.-Anm. St. 18025/1912) gefunden, daß Borstickstoff aus Borsäure, Stickstoff und Kohle mit guter Ausbeute (bis 87 Proz.) erhalten wird, wenn man auf etwa 1600° erhitzt und unter starkem Druck arbeitet. Es erscheint wohl zweifelhaft, ob ein derartiges so hohe Temperaturen bei hohem Druck erforderndes Verfahren technisch ausführbar ist trotz der großen Fortschritte, die man in letzter Zeit in der Besiegung solcher Schwierigkeiten gemacht hat.

Von den Nitriden der Metalle sind nur wenige bisher von der Industrie aufgegriffen, darunter allerdings eines, das Aluminiumnitrid, dessen Bedeutung alle anderen überragt und das bisher überhaupt das einzige zu sein scheint, welches die im allgemeinen auf die Nitride gesetzten Hoffnungen verwirklichen wird.

Vorher wäre noch ein Versuch zu erwähnen, das Calcium zur Ammoniakgewinnung heranzuziehen. Es zeigt nach *Kaiser* ein ähnliches Verhalten wie das früher erwähnte Lithium, d. h., es kann durch abwechselnde Behandlung von Stickstoff und Wasserstoff zuerst in Nitrid, dann unter NH_3 -Abspaltung in Hydrid, und dieses bei Einwirkung von Stickstoff wieder unter Ammoniakabspaltung in Nitrid zurückverwandelt werden. Es ist dies ein spezifisches Verhalten des Calciums. Das nahe verwandte Bariumhydrid gibt bei Behandlung mit Stickstoff auch Baryumnitrid, aber unter Abspaltung von Wasserstoff (*Kaiser*, D. R. P. 181 657). Nach dem franz. P. 350 966 läßt sich eine ähnliche Reaktionsfolge auch mit dem Magnesium durchführen.

Statt von metallischem Calcium auszugehen, das heutzutage immerhin noch schwer zu beschaffen sein würde, läßt sich auch Calciumcyanamid dafür verwenden, was einen bedeutenden technischen Fortschritt bedeuten würde. Nach der Patentanmeldung K. 35 962/1908² von *Kaiser* wird Calciumcyanamid, bzw. die Cyanamide anderer Metalle unter Ausschluß von Wasser und Sauerstoff in einem Strome von Stickstoff und Wasserstoff erhitzt, entweder in dem Gemisch beider Gase, oder abwechselnd in dem einen und dem anderen. In beiden Fällen wird ein ununterbrochener Strom von Ammoniak erzeugt.

Man scheint ernsthaft an die technische Ausbeute der *Kaiserschen* Patente

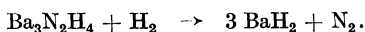
¹ Berl. Ber. 46, 2060.

² Nach *Köler*, Zft. f. angew. Chemie 1909, 1445.

tente zu denken. Es hat sich in Berlin unter dem Namen „Azot“ eine Gesellschaft eigens zu diesem Zwecke gebildet.

Nach einer in allerjüngster Zeit erfolgten Mitteilung von *Dajert* und *Miklauz*¹ beruhen die Beobachtungen *Kaisers* auf einem Irrtum. Dieselben konnten beim Überleiten von Stickstoff über Calciumhydrid oder von Wasserstoff über Calciumnitrid keine Ammoniakbildung konstatieren. Dagegen läßt sich diese Reaktionsfolge beim Barium verwirklichen. Zusammenfassend sagen *Dajert* und *Miklauz* hierüber:

Sämtliche Nitride der Erdalkalimetalle geben mit Wasserstoff Verbindungen $M_3N_2H_4$, nur beim Barium konnte diese Verbindung nicht rein erhalten werden. Es findet immer dabei die Reaktion statt



Die beim Überleiten von Wasserstoff über Bariumnitrid, oder richtiger über $Ba_3N_2H_4$ mit Sicherheit nachgewiesene Bildung von Ammoniak stellt eine weitere theoretische Möglichkeit dar, den Stickstoff der Luft in Ammoniak überzuführen, weil es unschwer gelingt, das bei diesem Prozeß entstehende Hydrid durch Überleiten von Stickstoff in Nitrid zu verwandeln, das neuerdings mit Wasserstoff in Reaktion treten kann.

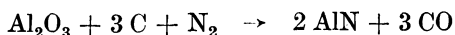
Man sieht, es stehen sich hier zwei Ansichten diametral gegenüber. Eine Klärung der Verhältnisse wird jedenfalls bald erfolgen.

Ob überhaupt diese Verfahren, vorläufig wenigstens, Aussicht auf technische Verwirklichung haben, steht wohl sehr dahin, wenigstens wenn man die Metalle der Erdalkalien selbst als Ausgangsmaterialien haben muß. Der Herstellungspreis derselben ist bis jetzt ein viel zu hoher.

Anders liegt ja allerdings der Fall, wenn man tatsächlich statt der Metalle die Carbide oder Cyanamide verwenden kann.

Zu dieser Gruppe von Verfahren gehören, streng genommen, auch einige Patente der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* aus der Ammoniakhochdrucksynthese, D. R. P. 260 010 und 265 294, betreffend die Erzeugung von Ammoniak durch abwechselndes Überleiten von Wasserstoff und Stickstoff unter Druck über Molybdän und andere Metalle, bzw. deren Verbindungen. Wir besprechen dieselben später in dem Kapitel über synthetisches Ammoniak.

Die Darstellung von Aluminiumnitrid aus Tonerde, Kohle und Stickstoff wurde von *O. Serpek* aufgefunden und von der *Société générale des Nitrures* im großen durchgeführt. Im Prinzip ist ja diese Darstellungsmethode schon in dem früher (S. 110) angeführten *Mehmerschen* Patente 88 999 enthalten, aber auch nur im Prinzip. Um aus der einfachen Reaktion



eine im großen durchführbare und Gewinn versprechende Fabrikation zu entwickeln, waren noch manche Schwierigkeiten zu überwinden.

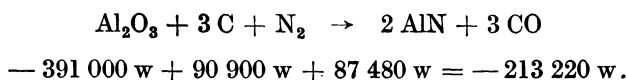
Vorauszuschicken ist, daß an sich bei dem heutigen Stande eine Darstellung von Aluminiumnitrid nur zu dem Zwecke, aus demselben Ammoniak zu gewinnen, kaum lohnend sein würde. Die Kosten für Strom, Abnutzung des Ofenmaterials würden doch wohl zu hoch sein. Die Fabrikation kann,

¹ Wiener Monatshefte 1913, 1685.

nachdem die scheinbar noch nicht ganz überwundenen technischen Schwierigkeiten behoben sein werden, nur dadurch lohnend werden, daß man gleichzeitig auf dem Umwege über das Nitrid aus dem rohen, eisenoxydhaltigen Bauxit eine reine eisenfreie Tonerde gewinnt, wie sie die Fabrikation des metallischen Aluminiums verlangt. Es werden bei der Darstellung des Nitrids nämlich die im Bauxit enthaltenen Eisenoxydsilikate aufgeschlossen und in Eisenoxydulverbindungen übergeführt, die beim Behandeln des Aluminiumnitrids mit Alkalien oder mit Lösungen von Natriumaluminat in unlöslicher Form abgeschieden werden, während reine Tonerde in Lösung geht und sich gleichzeitig Ammoniak entwickelt¹. Nur bei dieser Kombination von Aufschließen des Bauxits und Darstellung reiner Tonerde daraus für die Herstellung von Aluminium kann die Gewinnung von Ammoniak aus Aluminiumnitrid technisch in Frage kommen.

Eine eingehende Studie über die Kosten der Herstellung von Aluminiumnitrid, von Ammoniak, von Salpetersäure daraus im Vergleich zu dem Verfahren der Stickstoffoxydation veröffentlichte, unter Berücksichtigung speziell der französischen Verhältnisse, *G. L. Bourgerel*².

Eine Studie über die thermischen Verhältnisse der Aluminiumnitrid-Darstellung aus Tonerde, Kohle und Stickstoff gab *Richards*³. Es gelten dafür die Gleichungen:



Die Reaktion ist also stark endothermisch und tritt deswegen unter 1500° C in merklicher Weise nicht ein.

Theoretisch werden für 82 k AlN 213 220 w verbraucht, entsprechend 248 KW-St., oder 1/3 KW-Jahr für 1000 k Aluminiumnitrid. *Richards* schätzt, daß sich infolge von Wärmeverlusten der Verbrauch im praktischen Betriebe ungefähr doppelt so hoch stellen werde.

Serpek ging zuerst vom Aluminiumcarbid aus (D. R. P. 181 991, 181 992) und behandelte dasselbe mit oder ohne Zumischung von die Reaktion beschleunigenden Substanzen, wie HCl, SO₂ mit Stickstoff. Im D. R. P. 183 702 wird bereits auf die vorherige getrennte Darstellung des Carbids verzichtet und Aluminiumoxyd mit Kohle gleich in Gegenwart von Luft oder Stickstoff erhitzt, das rohe Carbid dann gepulvert und erneut der Einwirkung von Stickstoff bei höherer Temperatur ausgesetzt.

Das grundlegende Patent des heutigen Verfahrens ist das D. R. P. 224 628: Verfahren zur Herstellung von Aluminiumnitrid durch Erhitzen eines Gemenges von Tonerde oder Tonerdeverbindungen und Kohle in einer Stickstoff-

¹ Da die Fabrikation des Aluminiumnitrids und seine Überführung in Tonerde und Ammoniak in einem anderen Hefte dieser Sammlung demnächst ausführlich behandelt werden wird, beschränke ich mich im folgenden auf eine kurze Wiedergabe der Patente.

² Mon. scient. 1911, 561—575.

³ Vortr. Hauptversamml. der Amer. Electrochem. Soc. 1913; Chem.-Ztg. 1913, 1331.

atmosphäre, dadurch gekennzeichnet, daß die Erhitzung bei Temperaturen von ungefähr 2000° und darunter vorgenommen wird. Das Neue an seinem Verfahren ist nach *Serpek* folgendes. Während man bisher angenommen hatte, daß die Entstehung des Nitrids eine Reduktion der Tonerde zu Aluminium vorhergehen müsse, sei hier zum ersten Male gezeigt, daß die Nitridbildung bereits bei Temperaturen bewerkstelligt werden könne, bei welcher eine Bildung von Aluminiumcarbid oder metallischem Aluminium in stickstoffreier Atmosphäre ausgeschlossen sein würde. Darin beruht ein wesentlicher technischer Fortschritt insofern, als das Arbeiten bei Temperaturen von 1200 bis 2000° technisch ausführbar ist ohne allzu große Zerstörung der Ofenmaterials. Die Bindung des Stickstoffs beginnt bei 1100° und wird mit steigender Temperatur lebhafter, bei 1800 bis 1850° ist sie stürmisch, und es wird ein Produkt mit 30 Proz. Stickstoff erhalten. Vergleichsweise nehmen Carbid-Bildungs-gemeinschaften (Kalk und Kohle) bei 1800° nur etwa 5 Proz. Stickstoff auf.

In einer Reihe von Patenten (D. R. P. 231 886, 235 213, 235 669, 236 044, ferner D. R. P. 243 839 der *Badischen Anilin- und Sodafabrik*) haben *Serpek* und die *Société générale des Nitrures* die Darstellung des Aluminiumnitrids weiter verbessert durch Auffindung geeigneter Katalysatoren. Reine Tonerde wandelt sich ohne solche nur schwer um, während der rohe Bauxit leichter

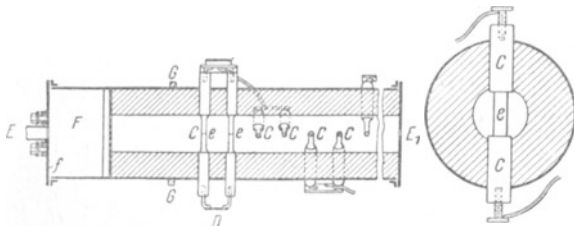


Fig. 28.

reagiert. Sehr günstig wirkt ein Zusatz von Wasserstoff (franz. P. 448 924 u. 480 140), er ermöglicht die Herabsetzung der Reaktionstemperatur auf 1250 bis 1300° . Es gelang *Serpek* so, die Dauer des Erhitzens bei vollständiger Durchführung der Reaktion auf Sekunden abzukürzen.

Ofenkonstruktionen werden in den D. R. P. 238 340, 239 909, 246 334, 246 931, 246 932 beschrieben. *Serpek* bedient sich eines elektrischen Drehofens mit eingebauten Heizstäben, die aus einer Mischung von Aluminiumnitrid, Kohle und Teer hergestellt werden. Überhaupt erwies sich das Nitrid als ein ausgezeichnetes feuerfestes Material und wurde mit Vorteil auch als Ofenfutter benutzt. Es besitzt dabei noch den Vorzug, auch bei der hohen Temperatur ein sehr schlechter Elektrizitätsleiter zu sein. Die Widerstände c (Fig. 28) sind gruppenweise angeordnet, gegeneinander um einen bestimmten Winkel versetzt. Die Stromzuführung erfolgt durch die Kupferstreifen D . Das Gas tritt in P ein und in E aus, im Gegenstrom mit dem bei E_1 aufgegebenen Tonerde-Kohlegemisch, welches in F sich sammelt und durch die Öffnung f von Zeit zu Zeit abgelassen wird. Die Widerstände sind der leichteren Ersetzbarkeit halber aus 3 Teilen zusammengesetzt, von denen der dünnere mittlere Teil aus dem oben erwähnten Gemisch von Kohle und Nitrid besteht.

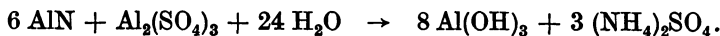
Es scheinen jedoch im Ofenbetriebe mannigfache Schwierigkeiten aufzutreten. Nach D. R. P. 266 862 der *Société générale des Nitrures* wird wieder

ein feststehender Ofen verwendet und der Stickstoff in unmittelbarer Nähe des Widerstandes eingeblasen, so daß sich zwischen diesem und dem gebildeten Nitrid eine Höhlung bildet, die man mit frischer Beschickung nachfüllen kann. Es soll dadurch vermieden werden, daß das gebildete Nitrid an dem Widerstand anbackt und bei seinem schlechten Wärmeleitungsvermögen die thermische Wirkung derselben beeinträchtigt. Die Gewinnung von Ammoniak aus dem Nitrid mit dem Hauptzweck der Gewinnung reiner Tonerde geschieht nach dem D. R. P. 241 339 der *Société générale des Nitrures* durch Erhitzen mit einer 20 bis 21° Bé starken Natriumaluminatlauge, und zwar bei einem Druck von 2 Atm. Das gebildete Ammoniak wird von Zeit zu Zeit abgelassen. Es geht dabei nur Tonerde in Lösung, Eisenoxyd und Kieselsäure sind in der schwachen Aluminatlösung nicht löslich und können durch Absitzenlassen leicht entfernt werden. Aus der erhaltenen Aluminatlösung wird reine Tonerde auf bekannte Weise abgeschieden. Bei der sonst üblichen *Bayerschen* Methode des direkten Aufschließens von Bauxit muß man viel stärkere Aluminatlaugen, von 40 bis 41° Bé, anwenden und bei 6 bis 8 Atm. Druck erhitzen.

Will man auf die gleichzeitige Gewinnung einer eisenfreien Tonerde verzichten, so kann man das Aluminiumnitrid in einem Autoklaven mit Rührwerk mit Wasser unter Druck erhitzen, das entstandene Ammoniak abdestillieren und die ausgeschiedene Tonerde wieder zur Nitridfabrikation verwenden.

Aus den oben angeführten Gründen dürfte aber dann das Verfahren nicht mehr ökonomisch sein.

In etwas anderer Weise verfährt die *Badische Anilin- und Sodafabrik*. Entweder (D. R. P. 235 300) behandelt sie das rohe, auch andere Stickstoffverbindungen enthaltende Aluminiumnitrid in vorsichtiger Weise mit Basen oder Säuren, derart, daß nur das AlN zersetzt wird und sich unter Entwicklung von Ammoniak lösliche Aluminiumsalze, frei von Verunreinigungen, bilden. Oder (D. R. P. 235 765 und 235 766) die Rohnitride werden zuerst mit Wasser oder beschränkten Mengen von Alkalien erhitzt, wobei sich wieder nur AlN zersetzt und Al(OH)₃ ausscheidet. Diese wird dann entweder durch Säuren oder Ätzalkalien in Lösung gebracht. Nach D. R. P. 235 868 wird zur Zersetzung die zur Umwandlung des gebundenen Stickstoffs in Ammoniumsalmz eben erforderliche Menge einer Säure oder eines Säure abspaltenden sauren Salzes oder aber eine Säure angewandt, welche mit Aluminium kein beständiges Salz zu bilden vermag. So kann die Aufschließung beispielsweise mit einer Lösung von schwefelsaurer Tonerde erfolgen.



Über die Aussichten des *Serpekschen* Verfahrens läßt sich nach dem, was darüber bisher bekannt geworden, ein abschließendes Urteil nicht gewinnen.

Nach Angabe von *Serpek*¹ kann man nach seinem Verfahren pro Kilowattjahr 2 t Tonerde erzeugen und gleichzeitig 500 k Stickstoff binden.

¹ *Zft. f. angew. Chemie* 1914, I, 46.

Die Vereinigung *l'Aluminium français*, umfassend die *Cie. des Produits Chimiques d'Alais et de la Camargne*, die *Soc. Electrometallurgique française de Froges*, die *Soc. des forces motrices et usines de l'Arve*, die *Soc. de Produits électrochimiques et métallurgiques des Pyrénées* und die *Société d'Electrochimie* hat auch die Inhaberin der *Serpekschen* Patente, die *Société générale des Nitrures*, aufgesaugt. Die Patente der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* sind unter Wahrung gewisser Rechte ebenfalls auf die *Société générale des Nitrures* übertragen. Es steht in St. Jean de Maurienne (Savoyen) eine Versuchsfabrik, deren Leistung kürzlich verdoppelt sein soll und die die sämtlichen Aluminium-Produzenten Frankreichs mit Tonerde versorgen soll. Nach Mitteilung von *Georges Claude*¹ wird dort demnächst ein Luftverflüssigungsapparat zur Erzeugung von stündlich 300 cbm reinen Stickstoffs zur Aufstellung kommen und soll dann die Darstellung von Aluminiumnitrid wirklich industriell aufgenommen werden.

Nach anderen durch die Presse gegangenen Angaben eines englischen Konsuls sollten bis vor kurzem die technischen Schwierigkeiten, die in der Erzielung der erforderlichen hohen Temperaturen und die Konstruktion genügend widerstandsfähiger Öfen lagen, noch nicht behoben sein. Nach einer anderen Mitteilung² soll jetzt ein neues verbessertes Verfahren ausprobiert werden, bei welchem mit niedrigeren Temperaturen gearbeitet wird.

Auf dem Markte erschienen als Ammoniak-Produzent ist die *Serpek-*Gruppe bisher nicht. Es scheint aber nicht unwahrscheinlich, daß ihr die Überwindung der letzten technischen Schwierigkeiten auch noch gelingen wird. Ihre Produktion wird immerhin beschränkt sein, da sie sich der Produktion des Aluminiums anpassen muß und daher, vorläufig wenigstens, auf dem Weltmarkte eine nur untergeordnete Rolle spielen.

3. Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff.

Die direkte Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak ist ein seit langer Zeit angestrebtes Ziel wissenschaftlicher und technischer Forschung. Aber bis vor kurzem waren die darauf gerichteten Bestrebungen ohne Erfolg. In *Graham-Otto*, Lehrbuch der anorganischen Chemie (1881), lesen wir noch (Bd. II S. 79):

Mengt man Wasserstoffgas und Stickgas in dem Verhältnisse, in welchem sie im Ammoniak enthalten sind, so erfolgt keine Vereinigung durch Druck, Wärme oder durch Vermittelung von Platinschwamm.

Nur durch Einwirkung des elektrischen Funkens konnten einige Forscher³, durch Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen konnte *Donkin*⁴ Spuren von Ammoniak erhalten. Die von verschiedenen Forschern gemachten Beobachtungen, wonach sich Ammoniak beim Leiten von Stickstoff und Wasser-

¹ Mém. de la Soc. des Ing. civ. 1913, 644.

² Chem.-Ztg. 1913, 1227.

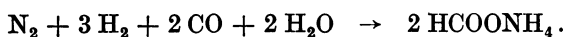
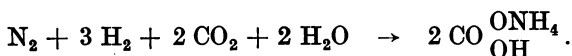
³ *Morren*, Compt. rend. 48, 342; *Perrot*, ebenda 49, 204; *Chabrier*, ebenda 75, 484.

⁴ Lond. Roy. Soc. Proc. 81, 281.

stoff über Platinschwamm, erhitzten Natronkalk, Eisen usw. bilden sollte, haben sich nachträglich als irrig erwiesen. Die Bildung von Ammoniumnitrit beim Verbrennen von Wasserstoff ist jedenfalls auf teilweise Reduktion vorher gebildeter salpetriger Säure zurückzuführen.

Auch die Patentliteratur ist voll von zum Teil den wunderbarsten Vorschlägen zur Vereinigung von Wasserstoff und Stickstoff, die aufzuführen hier zu weit führen würde. Es ist nie ein Kilo Ammoniak nach ihnen fabriziert.

Interessant ist die, meines Wissens unwidersprochen gebliebene Beobachtung von *Lambilly* (D. R. P. 74 275), daß sich Wasserstoff und Stickstoff bei Gegenwart von Kontaksubstanzen wie Bimsstein, Knochenkohle oder Platinschwamm, dann miteinander vereinigen, wenn man durch Hinzufügen von Wasserdampf und Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd Gelegenheit zur Bildung von ameisensaurem oder kohlelsaurem Ammonium gibt.



Erstere Reaktion soll sich schon bei 40 bis 60°, letztere bei 80 bis 130° abspielen.

Hlavati (franz. P. 453 207) ionisiert das Stickstoff-Wasserstoffgemisch durch elektrische Entladungen und leitet es dann über Kontaksubstanzen, z. B. auf Asbest niedergeschlagene Metalle der Platingruppe. Statt die kostspielige Ionisation der Gase vorzunehmen, kann man nach *Hlavati* auch die Katalysatoren durch Uranpecherz, Monazit und ähnliche, radioaktive Elemente enthaltende Substanzen aktivieren. Als Stickstoffwasserstoffgemisch verwendet er von Kohlenoxyd befreite Generatorgase.

Die *Westdeutschen Thomasphosphat-Werke A.-G.* (D. R. P. 179 300) behandeln Generatorgase (Mischgas) mit dunklen elektrischen Entladungen bei 15 000 V und 2 bis 2,5 Amp. Die Temperatur soll nur 60 bis 80° betragen, es muß also energisch gekühlt werden. Es sollen so 20 Proz. des Stickstoffs oder ungefähr 8 Proz. des Mischgases in Ammoniak übergeführt werden.

Auch dieses Verfahren wie alle die übrigen hat zu keinem praktischen Resultate geführt.

Endlich ist hier ein Verfahren von *Woltereck* zu nennen, niedergelegt im D. R. P. 146 712, welches historisch ein besonderes Interesse besitzt. Dasselbe besagt, daß Stickstoff und Wasserstoff, in molekularem Verhältnis über zu schwacher Rotglut erhitzte Eisenfeile geleitet, deutlich Ammoniak bilden, daß aber diese Bildung nach einiger Zeit aufhört, dagegen wieder einsetzt, wenn Sauerstoff oder Sauerstoff abgebende Substanzen zugegen sind. *Woltereck* glaubt, daß das Eisen nicht als Kontaktkörper, sondern chemisch wirkt; wie, ist allerdings aus den Ausführungen der Patentschrift nicht recht zu entnehmen.

Ähnliche Beobachtungen machte *Perman*¹. Er fand, daß Wasserstoff und Stickstoff in der Hitze allein nicht aufeinander reagieren, dagegen ge-

¹ Proc. Roy. Soc. Lond. 76, A. 167.

ringe Mengen von Ammoniak bilden, wenn Metalle, wie Eisen, Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel, Aluminium, Magnesium, zugegen sind.

Diese Beobachtungen erscheinen deswegen interessant, weil hier zuerst gezeigt wird, daß Kontaktsubstanzen fördernd auf die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff einwirken. Wenn das Ergebnis dabei noch ein sehr minimales war, so liegt das daran, daß bei den angewandten Hitzegraden der Zerfall des Ammoniaks zu groß ist, wenn ihm nicht durch Anwendung sehr hoher Drucke entgegengearbeitet wird, wie sie *Haber* später mit Erfolg anwandte. Dazu kam die ungenügende Kenntnis von dem Verhalten der Kontaktsubstanzen und besonders der Kontaktgifte, welche bei der Ausarbeitung des *Haberschen* Verfahrens durch die *Badische Anilin- und Sodafabrik* erschlossen wurde. Wie *Bernthsen*¹ sehr treffend ausführt, sind die negativen Resultate früherer Forscher betreffend Ammoniakbildung bei Verwendung unedler Kontaktmetalle vermutlich wenigstens zum großen Teil auf die Verwendung nicht giftfreier Metalle oder Gase zurückzuführen. Wie wir später sehen werden, erreicht die *Badische Anilin- und Sodafabrik* die Entgiftung unwirksam gewordener, „vergifteter“ Kontaktmetalle zum Teil durch Oxydation. Sollte ein ähnliches Verhalten nicht vielleicht der Beobachtung von *Woltereck* zugrunde liegen, daß die Ammoniakbildung durch Eisen bei Gegenwart von Sauerstoff wieder belebt werde?

Die direkte Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff in befriedigender Weise zu bewirken, gelang erst in neuester Zeit, als man, von physikalischen Erwägungen ausgehend, das Ammoniakgleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen, auch sehr hohen Drucken zu untersuchen begann².

Es ist das Verdienst *Habers*, nachgewiesen zu haben, daß in hoher Temperatur und unter hohem Druck bei Gegenwart gewisser Katalysatoren die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff erfolgt, und zwar in solchem Betrage, daß eine technische Gewinnung von synthetischem Ammoniak darauf aufgebaut werden kann.

Er vereinigte sich zur Lösung des auch von der rein technischen Seite sehr heiklen Problems mit der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* in Ludwigshafen, welcher es denn auch in etwa fünfjähriger Arbeit gelang, die technischen Schwierigkeiten zu besiegen. Seit kurzem wird in Oppau bei Ludwigshafen synthetisches Ammoniak in großem Maßstabe fabriziert in einer Anlage, die berechnet ist für eine Erzeugung von 30 000 t schwefelsaurem Ammoniak pro Jahr.

Der Bericht, welchen *Haber* und *Le Rossignol* seinerzeit der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* über ihre Laboratoriumsversuche einreichten, ist kürzlich³ veröffentlicht worden. Wir entnehmen demselben folgendes. Die größte

¹ Zft. f. angew. Chemie 1913, I, 10.

² Da die synthetische Herstellung von Ammoniak in dieser Sammlung demnächst eine ausführliche Darstellung finden wird, beschränke ich mich hier auf einige kurze technische Angaben.

³ Zft. f. Elektrochemie 1913, 13.

NH_3 -Konzentration wird erreicht, wenn Wasserstoff und Stickstoff in dem stöchiometrischen Verhältnis stehen, in welchem sie an der Reaktion



teilnehmen. Aus der Betrachtung der Gleichgewichte ergibt sich, daß man unter gewöhnlichem Druck bei Temperaturen von 300° arbeiten müßte. Eine Vereinigung von Wasserstoff und Stickstoff durch Katalysatoren findet

aber bei so niedriger Temperatur noch nicht statt. Die günstigsten Temperaturen liegen zwischen 500 bis 700° . Man arbeitet dann am besten mit Drucken zwischen 120 bis 200 Atm.

Zur Ausführung der Synthese diente (Fig. 29) ein dünnwandiges Eisenrohr von 9 bis 13 mm lichter Weite, welches mit Asbestpapier umwickelt war und mittelst einer Nickelindrahtbewicklung elektrisch geheizt wurde. Im Inneren des Eisenrohres befindet sich ein oben eingeseigertes Glas- oder Quarzrohr, welches im unteren Teile über einer Verjüngung den Katalysator enthält. Durch dieses innere Rohr wird das Stickstoffwasserstoffgemisch eingeführt

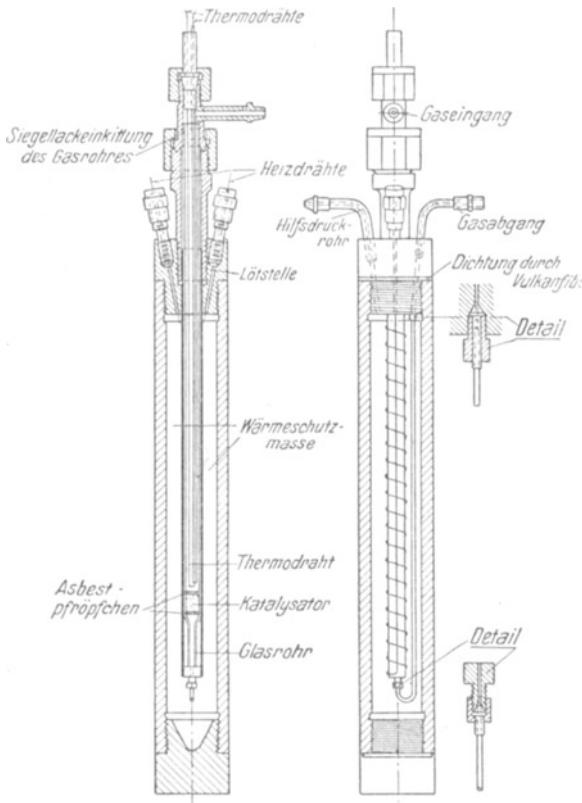


Fig. 29.

und verläßt den Ofen durch eine Stahlcapillare. Durch Abkühlung wird daraus das Ammoniak abgeschieden und der Gasrest wieder in den Prozeß zurückgeführt. Das Ganze ist in eine Stahlbombe eingeschlossen. Der Zwischenraum zwischen beiden ist durch Wärmeschutzmasse ausgefüllt und wird durch eine Hilfsleitung ebenfalls unter Druck gehalten, da das innere Rohr bei der hohen Temperatur sonst dem Druck nicht widerstehen würde. Als Katalysatoren wurden Cer, Mangan, Ruthenium, Wolfram, Uran und Osmium angewandt. Die beiden letzteren erwiesen sich als besonders wirksam und gestatteten, Ammoniakkonzentrationen von $5,5$ bis 9 Proz. zu erhalten.

Das erste Patent auf diesem Gebiete ist das D. R. P. 235 421 vom 13/10. 1908: Verfahren zur synthetischen Darstellung von Ammoniak aus seinen Elementen, wobei ein geeignetes Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff kontinuierlich der Ammoniakbildung mittelst erhitzter Katalysatoren und nachfolgender Ammoniakentziehung unterworfen wird, dadurch gekennzeichnet, daß hierbei unter dauerndem Druck gearbeitet und dafür gesorgt wird, daß die Wärme der ammoniakalischen Reaktionsgase auf das von neuem der Reaktion zu unterwerfende ammoniakfreie Gasgemisch übertragen wird. Zweckmäßig wird dabei naturgemäß zugleich für einen Ersatz des zu Ammoniak verbundenen und als solches entfernten Anteiles des Gases durch neue Stickstoffwasserstoffmischung gesorgt.

Die Abscheidung des Ammoniaks kann nach *Bernthsen* entweder so vorgenommen werden, daß man es aus der Apparatur direkt in flüssiger Form abzieht, oder aber man führt an einer geeigneten Stelle der Apparatur ein Absorptionsmittel ein. Als solches kann einfach Wasser verwendet werden, welches bei dem angewandten Druck sofort konzentrierte Ammoniakflüssigkeit liefert.

Nach *Bernthsens* Mitteilung auf dem VIII. Internationalen Kongresse zu New York¹ zeigte sich dann bald, daß die Vorteile des Wärmeaustausches und der kontinuierlichen Zirkulation nicht ausschlaggebend seien, wenn man unter Drucken von 100, besser 150 bis 250 Atm. und bei Temperaturen von 650 bis 700° arbeitete (franz. P. 406 943 und D. R. P. 252 275).

D. R. P. 238 450 von *Haber* schützt im allgemeinen die Ammoniak-synthese durch Katalyse unter hohem Druck von 100, besser 150 bis 250 Atm. Für die weitere sorgsame Ausbildung des Verfahrens zeugen eine große Reihe von Patenten der *Badischen Anilin- und Sodafabrik*, von denen die wesentlichsten hier erwähnt werden mögen. Die meisten beziehen sich zunächst auf Verwendung und Behandlung geeigneter Katalysatoren.

Zuerst wandte *Haber* reinstes Eisen, aus Oxalat dargestellt, als Katalysator an. Mit demselben kann nach *Bernthsen* bei 200 Atm. Druck und einer Temperatur von 650 bis 700° und bei einer Gasgeschwindigkeit von 250 l (bei gewöhnlichem Druck gemessen) in der Stunde pro Liter Kontaktraum leicht eine Menge von 250 g Ammoniak erhalten werden.

Im D. R. P. 223 408 wird Osmium als Katalysator empfohlen. Mit demselben werden schon bei 550° und 175 Atm. Druck Konzentrationen von 8 Vol.-Proz. Ammoniak erhalten. Einer Verwendung im großen Maßstabe steht jedoch die Seltenheit dieses Metalls entgegen.

Einen leichter zugänglichen Katalysator fand *Haber* in dem Uran (D. R. P. 229 126) in Form von Metall, Legierung, Nitrid oder Carbid. Letzteres zerfällt im Hochdruckgasgemenge zu einem sehr feinen, stickstoffhaltigen Pulver, das schon unter 500° vorzüglich katalytisch wirkt. Bei Gegenwart von Uran bestehen in dem stöchiometrischen Gasgemisch folgende Gleichgewichte hinsichtlich der Bildung von Ammoniak (*Bernthsen*) wie umstehende Tabelle zeigt.

¹) Zft. f. angew. Chem. 1913. I, 10.

Als geeignete Katalysatoren erwiesen sich außer Osmium und Uran auch die Metalle der Eisengruppe, Eisen, Nickel, Kobalt, Molybdän, Wolfram, dann Platin, Mangan und Chrom.

Reines Eisen, bzw. Eisennitrid kann mit Vorteil als Katalysator verwendet werden (D. R. P. 247 852), wenn es bei Temperaturen unter 600° aus seinen Verbindungen hergestellt wurde, z. B. aus Eisenoxyd. Dieses wird vor seiner Reduktion vorteilhaft auf höhere Temperaturen, am besten

	% NH ₃ bei 1 Atm.	% NH ₃ bei 100 Atm.
bei 800°	0,011	etwa 1,1
„ 700°	0,021	„ 2,1
„ 600°	0,048	„ 4,5
„ 500°	0,48	„ 10,8
„ 400°	0,13	—

zum Schmelzen erhitzt und dann bei 600° reduziert (D. R. P. 259 702). Das so gewonnene Eisen ist schon bei Temperaturen weit unter 900° wirksam. Reduziert man das Eisen aus seinen Verbindungen mittelst Ammoniak, so kann auch bei Temperaturen über 600° ein wirksamer Katalysator erhalten werden (D. R. P. 256 855).

Notwendig ist, wenn man mit Katalysatoren der Eisengruppe arbeitet, daß die Gase frei von Wasser und wasserbildenden Verbindungen sind. Man bekommt dann auch schon bei Temperaturen von 600° und darunter gute Ammoniakausbeuten (D. R. P. 259 871).

Auch Molybdän und Molybdänverbindungen, mit und ohne Zusätze von anderen Substanzen, können mit Vorteil als Katalysatoren dienen (D. R. P. 246 377), ebenso Mangan (D. R. P. 254 006), doch muß bei letzterem, wenn es dauernd wirksam bleiben soll, die Gegenwart von freiem oder gebundenem Sauerstoff, z. B. Wasser in dem Stickstoffwasserstoffgemisch sorgfältig vermieden werden. Nach D. R. P. 250 085 und 254 934 der *Société générale des Nitrures* sollen Zink und Wolfram, bzw. Verbindungen derselben verwandt werden.

Mit Wolfram beschäftigen sich auch zwei Patente von *Haber* (D. R. P. 259 996 und 250 756). Er fand, ähnlich wie bei Eisen, daß wirksames Wolfram bei Temperaturen unter 600° hergestellt werden müsse, wenn man mit Wasserstoff reduziert, daß dagegen bei Reduktion mit Ammoniak auch bei Temperaturen über 600° gearbeitet werden könne. Endlich wurde von der *Zentralstelle für Wissenschaftlich-Technische Untersuchungen, G. m. b. H.*, in Neubabelsberg das Ruthenium und seine Verbindungen als ein vorzüglicher Katalysator erkannt. Mit demselben werden schon bei 450° und bei einem Druck von nur 80 Atm. Gasmische mit 11 bis 12 Vol.-Proz. Ammoniak erhalten. D. R. P. 252 997). Leider ist das Ruthenium noch seltener und kostspieliger als das Osmium.

Von großer Wichtigkeit für das *Habersche* Verfahren war die von der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* im Verlaufe ihrer Untersuchungen ge-

wonnene Erkenntnis, daß die Wirksamkeit der Ammoniak-Katalysatoren allgemein durch die Gegenwart gewisser Fremdkörper, der sog. Aktivatoren, außerordentlich verstärkt wird (*Bernthsen*).

Als Aktivatoren können verwandt werden Oxyde, Hydroxyde oder Salze der Alkalien, alkalischen Erden und Erdmetalle, schädlich dagegen sind solche Verbindungen, welche gewisse Metalloide, wie Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen, Bor usw., an das Eisen abgeben können (D. R. P. 249 447). Auch andere Metallverbindungen und Metalle können erregend wirken. Auszuschließen sind außer den eben genannten metalloiden Kontaktgiften auch die durch Wasserstoff leicht reduzierbaren Verbindungen niedrig schmelzender Metalle, wie Blei, Zinn, Zink, Wismut (D. R. P. 258 146).

Die Aktivatoren können entweder den fertigen Kontaktsubstanzen zugesetzt werden, oder man kann bei der Bereitung der Katalysatoren von Mischungen ausgehen, welche die Substanzen bereits enthalten. Besonders wirksam werden diese gemischten Kontaktsubstanzen, wenn man von den Oxyden ausgeht, diese auf hohe Temperaturen, am besten zum Schmelzen erhitzt, nach dem Erkalten zerkleinert und nun reduziert (D. R. P. 254 437).

Die hervorragend starke Wirkung derartig dargestellter Katalysatoren führt man nach *Bernthsen* darauf zurück, daß die aktivierend wirkenden Beimengungen beim Erhitzen sich in dem Metalloxyd lösen oder fein verteilen, und daß hierdurch bei der nachherigen Reduktion ein feines, kaum wahrnehmbares Skelett innerhalb der Metallmasse entsteht, welches ein Zurückgehen der Oberfläche und damit ein Zurückgehen der katalytischen Eigenschaften der Kontaktmasse verhindert.

Andere Kontaktmischungen werden durch D. R. P. 262 823 geschützt, unter anderen besonders Cer-Metall mit einem Zusatz von 2 Proz. Kalisalpeter.

Von größter Bedeutung für den Ausbau des Verfahrens war ferner nach *Bernthsen* die Kenntnis für die der Ammoniak-katalyse schädlichen Kontaktgifte und die Auffindung von Mitteln zu ihrer Entfernung. Als solche Gifte wurden im D. R. P. 249 447 (siehe oben) bereits einige Metalloide, wie Schwefel und seine Verwandten, Bor, Arsen usw. namhaft gemacht. Man kannte die schädliche Wirkung von Kontaktgiften schon von der katalytischen Darstellung des Schwefelsäureanhydrids her, doch nur bei der Verwendung von Platin als Kontaktsubstanz. Für die Anhydriddarstellung war bei Verwendung von Eisenoxyd als Katalysatoren die Gegenwart von Arsen sogar nützlich.

Bei der Ammoniak-synthese ist die Zahl der Kontaktgifte viel größer, es kommen hinzu gewisse Kohlenstoffverbindungen, ferner einige niedrig schmelzende Metalle (D. R. P. 258 146; siehe oben) und auch Sauerstoffverbindungen, z. B. SO_2 . Es genügen schon ganz außerordentlich geringe Mengen dieser Kontaktgifte, um die Katalysatoren in ihrer Wirkung ganz bedeutend zu beeinträchtigen; so ist z. B. Eisen aus Eisenoxyd mit einem Gehalt von $1\frac{0}{100}$ Na_2SO_4 wirkungslos, 0,1 Proz. Schwefel macht es unbrauchbar, 0,01 Proz. setzen seine Wirkung schon bedeutend herab (*Bernthsen*). Es genügen schon so geringe Mengen dieser Kontaktgifte, wie sie bei der gewöhn-

lichen Prüfung chemischer Produkte auf Reinheit kaum noch nachgewiesen werden können.

Um der verheerenden Wirkung dieser Kontaktgifte entgegenzutreten, muß man einerseits die zu verwendenden Katalysatoren und andererseits die für die Katalyse bestimmten Gase möglichst von ihnen zu befreien suchen.

Ersteres kann man außer mit den üblichen Reinigungsmethoden dadurch erreichen, daß man die vergifteten Katalysatoren bei Gegenwart von Sauerstoff oder Sauerstoff abgebenden Substanzen erhitzt, ev. bei Gegenwart der oben als Aktivatoren namhaft gemachten Substanzen, und dann reduziert (D. R. P. 263 612). Die Operation wird nötigenfalls einige Male wiederholt. Andererseits ist es nötig, daß Stickstoff und Wasserstoff, oder das Gemisch, vor ihrer Verwendung sorgfältig von den schädlichen Verunreinigungen, wie Schwefel, Phosphor, Arsen und ihren Verbindungen, und von Kohlenoxyd befreit werden (D. R. P. 254 344). Ein Schwefelgehalt von 1 : 1 000 000 im Gasgemisch wirkt schon nachteilig, elektrolytischer Wasserstoff bedarf noch einer besonderen Reinigung, noch viel mehr der aus Wassergas gewonnene, — was, wie wir früher (S. 52) sahen, bei dem *Linde-Frank-Caroschen* Verfahren der fraktionierten Verflüssigung von Wassergas in vorzüglicher Weise gelingt — die Verunreinigung der Gase mit Schmieröl und manche andere Ursachen können schon die Kontaktmassen vergiften. Die Reinigung der Gase kann durch Filtrieren, Waschen durch flüssige oder feste Absorptionsmittel und am besten häufig dadurch geschehen, daß man sie bei erhöhter Temperatur vorher über die gleichen Substanzen leitet, mit welchen sie später bei der Hochdruckkatalyse in Berührung kommen sollen.

Es geht aus dem Vorhergehenden hervor, daß sich in chemischer Hinsicht der Durchführung des *Haberschen* Verfahrens große und eigenartige Schwierigkeiten in den Weg stellten, und mit berechtigtem Stolz konnte *Bernthsen* in seinem Vortrage sagen:

„Durch die in unseren Werken speziell von Dr. A. *Mittasch* auf Grund sorgfältigen Studiums und vieler Tausende von Einzelversuchen gewonnenen Einblicke in die Bedeutung der verschiedenartigsten Stoffe als Aktivatoren und als Gifte für die Ammoniak-katalyse ist nunmehr die sichere Grundlage für einen zuverlässigen Dauerbetrieb mit guten Ammoniakausbeuten geschaffen.“

Aber auch noch andere und vielleicht die größten Schwierigkeiten waren auf einem anderen Gebiete zu besiegen, ich meine die Schaffung einer geeigneten Apparatur. Sehr treffend sagte *Serpek*¹ in seinem Vortrage vor der 85. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Wien 1913:

Als die ersten Nachrichten über diese (*Habers*) Synthese in die Öffentlichkeit drangen, waren wohl gerade unter denjenigen die meisten Skeptiker zu finden, die durch ihre Betätigung auf dem Gebiete der Ammoniaksynthese glaubten, ein Urteil über die *Habersche* Drucksynthese abgeben zu dürfen.

Eine interessante, mit allen Hilfsmitteln eines raffiniert eingerichteten Laboratoriums ausgeführte Untersuchung eines Gelehrten, so mochten sich viele sagen. Diese Denkweise ist aber entschuldbar, da man sich nicht vorstellen konnte, daß ein chemischer Prozeß unter sehr hohem Druck mit strömenden Gasen im großen durchführbar sein könne.“

¹ Zft. f. angew. Chemie 1914, 43.

Die Schwierigkeit liegt darin, genügend große Apparate zu konstruieren, die gleichzeitig dem enormen Druck und der hohen, von Rotglut nicht weit entfernten Temperaturen Widerstand leisten.

Über die Art und Weise, wie diese Schwierigkeiten überwunden sind, ist wenig bekannt geworden. Begreiflicherweise wird gerade diese Seite des Verfahrens von der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* sorgfältig geheimgehalten.

Es zeigte sich (nach *Bernthsen*), daß kohlenstoffhaltiger Stahl bei den betreffenden Temperaturen durch die Einwirkung des Wasserstoffs seinen Kohlenstoff verliert, wodurch seine Druckfestigkeit sich auf ein Minimum verringert. Auch Eisen selbst wird unter diesen Verhältnissen verändert und ist überhaupt schon für Wasserstoff in erheblichem Maße durchlässig. Nach D. R. P. 254 571 sollen Gefäße mit verstärkten Wandungen verwandt werden, welche ein Innengefäß besitzen von einem gegen Wasserstoff chemisch möglichst widerstandsfähigem Material, z. B. reinem Eisen, auch Nickel, Silber usw. Dabei ist dafür zu sorgen, daß der hindurchtretende Wasserstoff ohnegroßen Widerstand entweicht. Das Innengefäß kann aber auch aus chemisch weniger widerstandsfähigem Material bestehen, z. B. Kohlenstoffeisen, wenn nur stets für rasche Entfernung des hindurchtretenden Wasserstoffs gesorgt wird, so daß das äußere, den Druck aufnehmende Gefäß in seiner Druckfestigkeit nicht geschädigt wird. Ein anderes Prinzip liegt dem D. R. P. 265 295 zugrunde. Der Apparat besteht wieder aus Außen- und Innengefäß. Zwischen beide wird Stickstoff geleitet, der so die heiße, drucktragende äußere Wand vor dem Angriff durch den Wasserstoff schützt. Der Stickstoff wird entweder getrennt abgeführt, oder nachdem er den Zwischenraum zwischen den beiden Gefäßen passiert und sich dabei vorgewärmt hat, in das innere Reaktionsgefäß geleitet.

Über die Ausführung des synthetischen Verfahrens ist das Wesentliche enthalten in den oben zitierten D. R. P. 235 421. Über die Art und Weise der Erhitzung ist dort nichts gesagt. Man sollte annehmen, daß sie auf elektrischem Wege erfolgt. Eine besondere Methode wird in dem D. R. P. 259 870 empfohlen, darin bestehend, daß die für die Inbetriebsetzung erforderliche und die für die Aufrechterhaltung der Betriebstemperatur gegebenenfalls zuzuführende Wärme durch Verbrennung eines Teiles des Wasserstoffs mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen im Kontaktapparat erzeugt wird. Das Verfahren bietet besondere Vorteile bei der Ammoniaksynthese unter Druck, weil in diesem Falle die sonstigen Methoden zur Zufuhr der Wärme besondere Schwierigkeiten machen.

Andererseits ist, wie *Bernthsen* hervorhebt, besondere Sorgfalt darauf zu verwenden, daß nicht etwa Sauerstoff, bzw. Luft in die Apparate oder Leitungen eindringt (hier ist zu ergänzen „an der verkehrten Stelle“). Bei den hohen Drucken wird die Explosionsgrenze bereits bei wenigen Prozenten Sauerstoffgehalt der Gase erreicht. Besondere Registriervorrichtungen dienen zur Überwachung eines solchen Gehaltes, und bei Überschreitung einer bestimmten Grenze treten Alarmvorrichtungen automatisch in Wirkung.

Überdies wird die richtige Zusammensetzung des Gasgemisches im Kreislauf durch Kontrollanalysen geprüft (*Bernthsen*).

In den bisher besprochenen Verfahren findet die Synthese des Ammoniaks stets durch gleichzeitige Einwirkung von Wasserstoff und Stickstoff auf die Kontaktkörper bei hohem Druck und hoher Temperatur statt. Welche Rolle die Kontaktkörper dabei eigentlich spielen, ist nicht besonders definiert. Es liegt wohl nahe, anzunehmen, daß sich intermediäre Verbindungen, etwa Hydride und Nitride bilden, durch deren Einwirkung auf einen der Gasbestandteile Ammoniak entsteht, ähnlich der abwechselnden Einwirkung von Wasserstoff und Stickstoff auf gewisse Metalle und Metallverbindungen, die wir in dem Kapitel über Ammoniakdarstellung aus Nitriden kennen gelernt haben. Daß dies unter gewissen Umständen der Fall ist, zeigen die D. R. P. 260 010 und D. R. P. 265 294, die wir bereits erwähnten. Die *Badische Anilin- und Sodafabrik* geht dabei aus von den im D. R. P. 246 554 und 250 377 (siehe S. 113) beschriebenen Verbindungen.

Ersteres Patent hat folgenden Inhalt: Verfahren zur Darstellung von Ammoniak durch katalytische Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff, Abänderung des Verfahrens nach Patent 246 377 (siehe S. 124), darin bestehend, daß man Stickstoff und Wasserstoff abwechselnd über das Molybdän, bzw. die Molybdänstickstoffverbindungen leitet. Hierbei reagiert einerseits der Stickstoff mit dem metallischen Molybdän unter Bildung der Stickstoffverbindung, andererseits der übergeleitete Wasserstoff mit dem Molybdännitrid unter Ammoniakbildung, und zwar erfolgen überraschenderweise beide Reaktionen andauernd und genügend rasch, um ein technisches Arbeiten zu ermöglichen. Man benutzt zweckmäßig, insbesondere bei der Behandlung mit Stickstoff erhöhten Druck. Die Arbeitstemperatur wird im allgemeinen unter 600° gehalten. Eisen und Osmium zeigen dieses Verhalten nicht.

Im D. R. P. 265 294 wird das Verfahren verallgemeinert auf die Verwendung verschiedener Metalle, bzw. deren Wasserstoff- und Stickstoffverbindungen oder Kombinationen solcher in Gegenwart oder Abwesenheit von Fremdkörpern der verschiedensten Art. Zweckmäßig soll dabei der verwendete Stickstoff etwas Wasserstoff, etwa 1 bis 3 Proz., enthalten. Die Ammoniakbildung erfolgt im allgemeinen in der Periode der Wasserstoffüberleitung.

Das dürften im wesentlichen die bis Ende 1913 erteilten Patente der Ammoniakhochdrucksynthese sein. Zahlreiche neuere Patentanmeldungen zeugen davon, daß die Arbeit auf diesem neuen und eigenartigen Gebiete noch im Flusse ist. Es ist zu erwarten, daß noch viele interessante Ergebnisse dabei zutage kommen werden.

Was die Rentabilität der synthetischen Ammoniakgewinnung anlangt, so führt eine Berechnung derselben vorläufig nur in das Reich der Vermutungen. Nachdem die *Badische Anilin- und Sodafabrik* eine so bedeutende Anlage für diese Fabrikation ins Leben gerufen hat, ist anzunehmen, daß sie auch bei einem Sinken der ja augenblicklich ziemlich hohen Ammoniakpreise noch mit Vorteil wird fabrizieren können. Der Kraftbedarf ist ein relativ ge-

ringer und beschränkt sich im wesentlichen auf die nötige Arbeit, um das Stickstoffwasserstoffgemenge vom gewöhnlichen auf den Reaktionsdruck zu bringen und die Zirkulation zu unterhalten¹. Nach Angabe von *Serpek*² soll der Kraftbedarf 0,5 PS pro Stunde und Kilogramm Ammoniak betragen.

Was die Preise der Rohmaterialien anlangt, so kostet das Kubikmeter Stickstoff bei einer stündlichen Erzeugung von 300 bis 3000 cbm nach Angabe der *Gesellschaft für Lindes Eismaschinen* ungefähr 1 Pf., das Kilo also ungefähr 0,75 Pf., ohne Amortisation und Verzinsung. Mit Amortisation und Verzinsung wird man etwa 2 Pf. rechnen können. *Perlick*³ berechnet 3 Pf.

Der Wasserstoff wird von *Haber* mit 1 Mk. für das Kilogramm eingesetzt, wahrscheinlich ist er, was auch *Serpek*⁴ annimmt, nach den neueren Methoden billiger zu haben. *Bergius*⁵ berechnet die Herstellungskosten zu $\frac{1}{2}$ d, das wäre das Kilo zu etwa 40 Pf.

Setzen wir diese Werte ein, so betragen die Kosten für 17 k Ammoniak:

14 kg Stickstoff	zu 2 Pf. = 0,28 Mk.	zu 3 Pfg. = 0,42 Mk.
3 „ Wasserstoff	„ 40 „ = 1,50 „	„ 100 „ = 3,00 „
17 kg Ammoniak	1,78 Mk.	bis 3,42 Mk.
100 „ „	10,50 „	„ 20,12 „

Der Verkaufspreis des Ammoniaks, sei es als solches, sei es als Ammoniumsulfat, hat seit Jahren annähernd 100 Mk. pro 100 k betragen. Um 100 k Ammoniak in Sulfat überzuführen gebraucht man etwa 400 k rohe Schwefelsäure von 60° Bé zum Handelspreise von 3 bis 4 Mk. Es ist also, wie man sieht, der Preis der Rohmaterialien ein solcher, daß die Fabrikation des synthetischen Ammoniaks schon recht hohe Unkosten tragen kann.

Über die Methoden, nach welchen man Stickstoff und Wasserstoff herstellen kann, haben wir bereits S. 46—54 berichtet.

Bernthsen sagt über die Beschaffung des Wasserstoffs: „Die in Betracht kommenden Darstellungswege sind bei uns (der *Badischen Anilin- und Sodafabrik*) natürlich alle eingehend geprüft worden; bei den relativ geringfügigen Differenzen der Herstellungskosten können verschiedene Methoden zur Anwendung kommen.“

Anscheinend wendet die *Badische Anilin- und Sodafabrik* das *Linde-Frank-Caro-Verfahren* der fraktionierten Verflüssigung von Wassergas an (siehe S. 51).

Die Gewinnung von Ammoniak mittelst der *Haberschen* Hochdrucksynthese unterscheidet sich von den übrigen Luftstickstoffbindungsverfahren dadurch, daß sie weder an die Erzeugung billiger elektrischer Energie durch natürliche Wasserkräfte, wie das Luftsalpeterverfahren von *Birkeland* und *Eyde* und von *Schönherr* oder die Gewinnung von Kalkstickstoff nach

¹ *Haber*, Vortrag in der Deutsch. Chem. Gesellsch., 26. April 1913.

² *Zft. f. angew. Chemie* 1914, 48.

³ Die Luftstickstoffindustrie und ihre volkswirtschaftliche Bedeutung (Leipzig 1913).

⁴ Vortrag, Versamml. deutsch. Naturf. u. Ärzte, Wien 1913; *Zft. f. angew. Chemie* 1914, 48.

⁵ *Journ. Soc. Chem. Ind.* 1913, 462.

Frank-Caro gebunden ist, noch, wie das Aluminiumnitrid-Verfahren *Serppeks*, durch die Verwendung der daneben gewonnenen Tonerde zur Herstellung von Aluminium, beschränkt ist. Sie dürfte deswegen besonders für Deutschland, das an Wasserkräften recht arm ist, eine große wirtschaftliche Bedeutung haben.

Ihre Entwicklung wird ohne schwere Kämpfe, besonders gegen die Eisenindustrie, welche Ammoniak als Nebenprodukt gewinnt und daraus erhebliche Einnahmen zieht, nicht abgehen. Derselbe war schon ausgebrochen, ist aber vorläufig wieder beigelegt.

Wenn es gelingt, den *Ostwalds*chen Prozeß der Erzeugung von Salpetersäure aus Ammoniak technisch und gewinnbringend zu gestalten — und man scheint auf dem Wege dazu zu sein —, würden ja noch ganz bedeutende Mengen von Ammoniak Verwendung finden können und der für die Landwirtschaft unentbehrliche Salpeter im eigenen Lande erzeugt werden. Die dafür jetzt ins Ausland gehenden Summen würden dann der deutschen Volkswirtschaft zugute kommen.

Die Raffination des Ammoniaks und der Ammoniaksalze.

Salmiakgeist — Wässriges Ammoniak.

Wie wir früher sahen, wird in Gasanstalten und Kokereien das rohe Gaswasser meist auf Sulfat oder verdichtetes Gaswasser verarbeitet. Man begnügt sich bei Darstellung des letzteren damit, die fixen Ammoniaksalze des rohen Gaswassers durch Kalk zu zersetzen und einen Teil des Schwefelwasserstoffs durch fraktionierte Destillation zu entfernen, im übrigen enthält das verdichtete Gaswasser außer Ammoniak noch die Kohlensäure, einen Teil des Schwefelwasserstoffs, Cyanammonium, organische Säuren, teerige Bestandteile und organische Basen, kurz, es ist ein Rohprodukt.

Von dem Salmiakgeist wird eine größere Reinheit verlangt. Er soll im wesentlichen eine Lösung von reinem Ammoniak in destilliertem Wasser darstellen. Man stellte ihn deswegen auch früher aus vorher durch Krystallisation gereinigten Ammoniumsalsen, Sulfat oder Chlorid, durch Erhitzen mit Kalk oder Natronlauge und Auffangen des entweichenden Ammoniaks in destilliertem Wasser dar. Heute werden wohl nur die reinsten Marken von Salmiakgeist für Laboratoriumszwecke auf diesem Wege dargestellt.

Die weitaus größte Menge wird direkt aus Gaswasser gewonnen. Im Prinzip kommen die angewandten Verfahren darauf hinaus, daß man das Gaswasser mit so viel Kalk destilliert, daß außer den nichtflüchtigen Ammoniumsalsen auch die Carbonate, Sulfide u. a. m. durch den Kalk zersetzt und Kohlensäure und Schwefelwasserstoff an denselben gebunden werden, und daß man weiter für Reinigung des entweichenden Ammoniakgases von flüchtigen Verunreinigungen sorgt. Man wäscht zu diesem Zwecke mit Natronlauge, um Spuren mitübergegangener flüchtiger Säuren zurückzuhalten, dann mit Öl zur Entfernung von teerigen Bestandteilen und läßt dann noch die Gase durch Filter von Holzkohle und Knochenkohle gehen, um die empyreumatischen Verunreinigungen zurückzuhalten.

Ausführliche Mitteilungen über die Fabrikation von Salmiakgeist machte *Hilgenstock*¹. Die umstehende Figur 30 gibt ein Schema einer von *Carl Franke* in Bremen empfohlenen und vielfach ausgeführten Einrichtung.

Die Destillierkolonne ist mit Rückflußkühler versehen, um das Ammoniak möglichst frei von Wasserdampf zu erhalten. Das Gaswasser wird zunächst in einen Vorwärmer geleitet, in welchem gleichzeitig ein Teil der Kohlensäure ausgeschieden und entfernt wird. In dem unteren Teile der Kolonne wird

¹ Journ. f. Gasbel. 1912, 908.

Kalkmilch zugesetzt, um die fixen Ammoniaksalze und den Rest des Carbonats zu zersetzen. Die entweichenden Ammoniakdämpfe gehen in einen Kalkmilchwäscher, um den Rest der Kohlensäure und etwa mitgerissenen Schwefelwasserstoff abzugeben, durchstreichen dann das Koks- und Holzkohlenfilter und treten in den als Kolonne ausgebildeten Paraffinölwäscher und einen gleichartigen Natronlauge-Sicherheitswäscher, der auch die letzten Spuren von Schwefelwasserstoff zurückhält, passieren nun noch zwei Holzkohlefilter und werden dann in gekühltem, destilliertem Wasser aufgefangen.

Der so enthaltene Salmiakgeist soll wasserhell, vollkommen frei von Empyreuma, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff sein. Er wird gewöhnlich

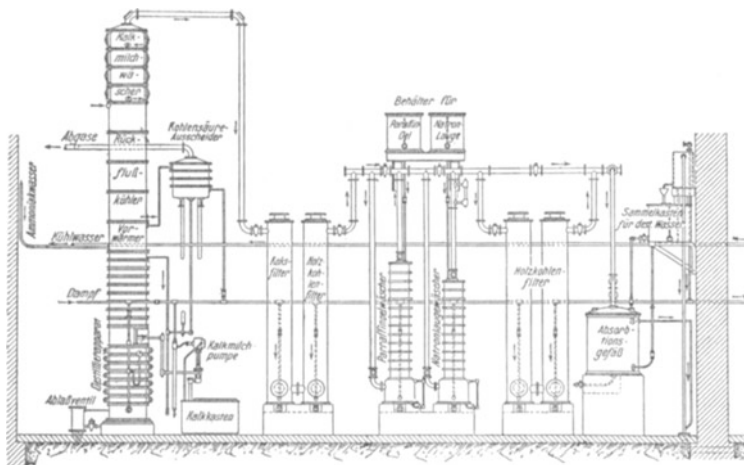
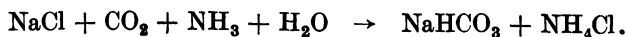


Fig. 30.

in einer Stärke von 25 Proz. $\text{NH}_3 = 0,910$ spez.-Gewicht, der stärkste von 35 Proz. $\text{NH}_3 = 0,882$ spez.-Gewicht in den Handel gebracht.

Ein weniger reiner, sog. technisch reiner Salmiakgeist wird statt mit destilliertem mit gewöhnlichem Wasser hergestellt, es fallen Natronlaugewäscher und ein Teil der Holzkohlefilter weg.

Der Salmiakgeist findet Verwendung in der Bleicherei, Färberei, Wollwäscherei, Kattundruckerei, in Farbenfabriken, chemischen Fabriken, der Herstellung pharmazeutischer Präparate und im Haushalte, ferner auch in bedeutenden Mengen in der Ammoniak sodafabrikation, wo es gewissermaßen als Kohlensäureüberträger für das Kochsalz dient.



Flüssiges Ammoniak.

Das flüssige, wasserfreie Ammoniak wird aus reinem Ammoniakgas durch starken Druck gewonnen. Die Dampfspannung des Ammoniaks ist nach *Bunsen*¹

bei 20°	10°	0°	—5°	—33,7°	
8,8	6,5	4,8	4	1	Atm.

¹ Ann. Phys. 46, 95.

Es ist also zu seiner Verflüssigung bei gewöhnlicher Temperatur ein Druck von etwa 8 Atm. erforderlich.

Die Darstellung des flüssigen Ammoniaks ist in seinen ersten Stadien identisch mit der eben besprochenen des Salmiakgeistes, d. h. man stellt zunächst möglichst reines und trockenes Ammoniakgas her. Man leitet es dann in einen Gasometer, entnimmt es von dort mit der Pumpe und komprimiert es in einem Kühler mit Schlangenrohr. Zwischen Pumpe und Kühler ist ein Ölabscheider angebracht, um das Ammoniak möglichst von mitgerissenem Schmieröl zu befreien.

Nach *Bertelsmann*¹ wird das Ammoniakgas noch über Kalk geleitet und dann in einen in Öl schwimmenden Gasometer geleitet, wobei Wasser, Alkohol, Benzol, Pyridin und andere organische Verunreinigungen sich ausscheiden.

Nach *Hilgenstock* führt man die Kompression in zwei Stufen aus. Zunächst wird auf 3 bis 4 Atm. komprimiert und dann auf 8 Atm. gepreßt, wo es bei 18 bis 20° flüssig wird. Bei der ersten Kompression scheiden sich noch Verunreinigungen aus. Das so gewonnene flüssige Ammoniak wird in Stahlzylinder von 10 bis 20 l Inhalt gefüllt, in denen es zum Versand kommt. Die Flaschen sollen nicht mehr als 0,5 k Ammoniak auf 1 l Fassungsraum enthalten.

Das flüssige Ammoniak dient in ausgedehntem Maße zur Kälteerzeugung in Kältemaschinen, zu Kühlzwecken und zur Herstellung von künstlichem Eis.

Flüssiges Ammoniak und Salmiakgeist werden jetzt nach einer zwischen der Ammoniakverkaufsvereinigung in Bochum, welche die Kokereien und neuerdings auch einen großen Teil der Gasanstalten vertritt, mit der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* geschlossenen Vereinbarung ausschließlich von letzterer hergestellt. Da diese Firma nach ihrem synthetischen Verfahren direkt reines Ammoniakgas unter Druck gewinnt, liegt auf der Hand, daß sie sich in besonders vorteilhafter Lage gerade zur Fabrikation dieser beiden Ammoniakprodukte befindet.

Der Verbrauch an flüssigem Ammoniak ist ein recht bedeutender. Er beträgt nach einer Notiz der Chemiker-Zeitung in Deutschland allein 1500 t jährlich.

Das Ammonsulfat.

Die Darstellung von Ammonsulfat geschieht meist direkt von den Erzeugern von Ammoniak. Wir haben sie deswegen in den einzelnen Abschnitten, speziell bei der Gewinnung von Ammoniak bei der Entgasung von Steinkohlen in Gasanstalten und Kokereien betrachtet. Man gewinnt, wie wir sahen, das krystallisierte Ammonsulfat meist in der Art, daß man die ammoniakhaltigen Dämpfe oder Gase, je nachdem man das Ammoniak zuerst durch Wasser niederschlägt oder aus den Rohgasen direkt Sulfat herstellt, durch konzentrierte Schwefelsäure, — es wird gewöhnlich solche von 60° Bé (etwa 75 bis 78 Proz. H_2SO_4) angewandt — wäscht. Es bildet sich zuerst eine Lösung, aus der allmählich bei Anreicherung mit Ammoniak das schwefelsaure Salz auskrystallisiert.

¹ Leuchtgasfabrikation, S. 519.

Man betreibt hier in einer Operation eigentlich zwei verschiedene Phasen der Ammonsulfatherstellung gleichzeitig: die Absorption des Ammoniaks in Schwefelsäure und die Abscheidung von festem Sulfat. Um alles Ammoniak zurückzuhalten, muß dabei das Bad stets sauer gehalten werden. Es hat dies den Übelstand, daß dem fertigen Sulfat stets etwas Säure anhängt, was einerseits ein gutes Trocknen desselben erschwert, und andererseits die Säcke, in denen das Ammonsulfat in kleineren Anlagen in der Regel verpackt wird, zerfrißt. Trotzdem ist dies Verfahren der Gewinnung von Ammonsulfat, wenigstens wo es sich um Herstellung des rohen, für Düngezwecke bestimmten Salzes handelt, das fast ausschließlich angewandte.

Die Trennung des Sulfats von der Lauge erfolgt entweder durch Abtropfenlassen auf einer geneigten Fläche, oder jetzt meist durch Abschleudern. Durch Decken mit Ammonsulfatlösung kann es von der anhaftenden sauren Mutterlauge mehr oder weniger vollständig befreit werden, es haften ihm in der

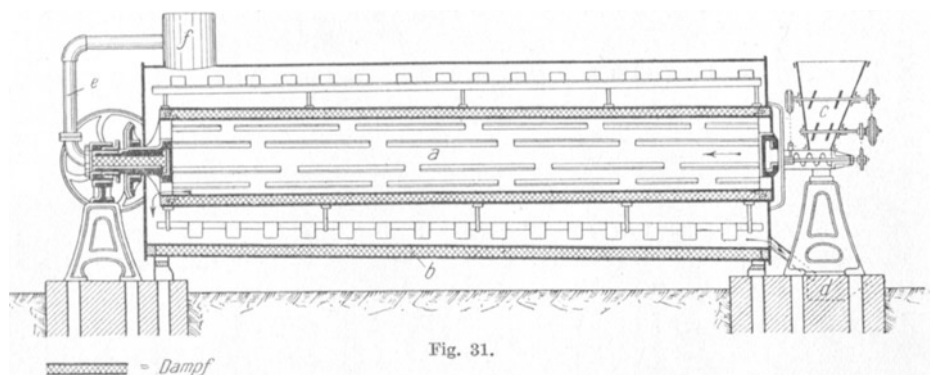


Fig. 31.

Regel noch etwa $\frac{1}{2}$ Proz. freie Schwefelsäure an und etwa 4 Proz. Feuchtigkeit, die beim Lagern auf etwa 2 Proz. zurückgeht.

Von einem besondern Trocknen sieht man gewöhnlich ab, doch wird das Sulfat neuerdings auch vielfach getrocknet in den Handel gebracht, da es sich dann besser zur Herstellung von Mischdüngern verarbeiten läßt.

Es werden dazu Dampfdarren oder rotierende Trommeln mit Dampfheizung verwandt. Von letzteren geben wir nebenstehend (Fig. 31) eine Ausführung der Maschinenfabrik *Petry & Hecking* als Beispiel. Der rotierende hohle Dampfzylinder nimmt das feuchte Salz zuerst in seinem Innern auf, dann fällt es in den äußeren, festen und nur in der unteren Hälfte geheizten Mantel, den es in umgekehrter Richtung durchläuft. Leisten und Schaufeln sorgen für eine gute Durchmischung und Fortbewegung des Salzes.

Einen originellen, in Kokereien gebrauchten Trockenapparat nach *A. Bühler* zeigt Fig. 32. Das Trocknen geschieht hier durch einen mit Abdampf-Abhitze von Feuerungen, Auspuffgasen von Gasmotoren usw. erhitzten Luftstrom, der das durch eine Eintragwalze zugeführte feuchte Salz zunächst in die Höhe reißt, dann in einen Separator (Zyklon) niederfallen läßt. Das Salz wird hier selbsttätig entleert, während die feuchte Luft noch einen Staubfänger

passiert und dann ins Freie entweicht, wie es aus dem Bilde ersichtlich ist. Derselbe soll sehr ökonomisch arbeiten. Nähere Angaben über den Apparat finden sich in der Zeitschrift „Chemische Apparatur“, 1914, S. 5 ff.

In einigen Industrien wird auch das Ammoniak in so verdünnter Schwefelsäure aufgefangen, daß ein Auskrystallisieren im Sättiger nicht stattfindet, und aus diesen dünnen Laugen wird dann das feste Salz durch Eindampfen gewonnen. Es geschieht dies bei der Gewinnung von Ammonsulfat aus Mondgas und bei seiner Gewinnung durch Vergasen von Schlempe nach dem *Bueb - Reichardtschen* Verfahren. Es ist besonders da angezeigt, wo die Gase unrein sind und eine vorherige Reinigung der Ammonsulfatlösung geboten erscheint.

Das durch Eindampfen von Lösungen gewonnene Salz hat den Vorzug, sehr leicht absolut neutral erhalten werden zu können.

Das gewöhnliche Ammonsulfat des Handels ist klein krystallinisch, von mehr oder weniger weißlich grauer Farbe, zuweilen auch von beigemengten Ferrocyanverbindungen bläulich oder von beigemengtem Rhodaneisen rötlich.

Letztere Farbe ist verpönt, da die Rhodansalze als starke Pflanzengifte gelten und das Ammonsulfat ja als Düngemittel verwendet wird.

Das Ammonsulfat wird in Deutschland, Frankreich und den meisten anderen Ländern nach seinem Stickstoffgehalt gehandelt, richtiger gesagt, nach seinem Ammoniakgehalt, auf Stickstoff umgerechnet. In England und Amerika ist die Bewertung nach dem Ammoniakgehalt üblich. Es wird meist eine Garantie

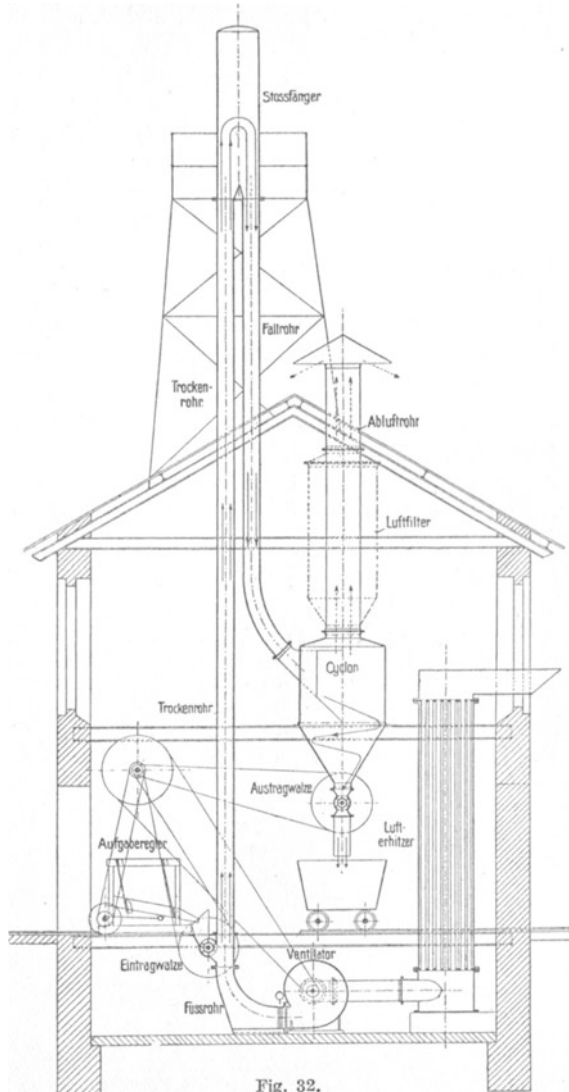


Fig. 32.

von 20 Proz. Stickstoff = 24 Proz. Ammoniak verlangt, was etwa 94 Proz. Ammonsulfat entspricht. Über 20,5 Proz. Stickstoff = 96 Proz. Ammonsulfat enthält es selten, wenigstens soweit es von Gasanstalten stammt.

Die Kokereien, welche das Sulfat vermittelt abhitze von den Öfen usw. trocknen (siehe oben) und auch mahlen, liefern im allgemeinen eine höherprozentige Ware.

Das Ammonsulfat dient, wie mehrfach erwähnt und ja auch allgemein bekannt, fast ausschließlich als Stickstoffdünger. Außerdem dient es als Ausgangsmaterial für andere Ammoniaksalze, wie Salmiak, kohlen-saures Ammoniak, Ammoniumnitrat, -nitrit u. a. m.

Eine Raffination des Ammonsulfats findet für die genannten Zwecke im allgemeinen nicht statt. Sie ist leicht durch Umkrystallisieren zu bewirken. Die Verunreinigungen des rohen Sulfats bestehen einmal aus den Unreinigkeiten der verwendeten Schwefelsäure, wie Arsen, Bleiverbindungen, dann aus den Begleitern des Ammoniaks, organischen Aminen und mechanisch mitgerissenen Teerpartikelchen.

Eine originelle Reinigungsmethode hat *Frerichs* (amer. P. 905 415) und *D. R. P. 222 918*) erfunden. Das rohe Sulfat wird zunächst in Kesseln mit Rührwerk auf etwa 200° erhitzt. Bei dieser Temperatur entweichen verschiedene Verunreinigungen flüchtiger Art, wie Naphthalin usw. und die Sulfate organischer Basen, welche in dem Rohsalz enthalten sind, gehen in Ammonsulfat über. Nun wird die Temperatur auf 400 bis 500° gesteigert. Das neutrale Sulfat geht dabei in saures Salz und Pyrosulfat über, während reines Ammoniak entweicht, welches entweder als solches aufgefangen oder auf andere reine Ammoniaksalze verarbeitet werden kann. Das zurückbleibende saure Sulfat wird wieder zur Absorption unreinen Ammoniaks aus Gasen verwendet, so daß schließlich zur Waschung der Rohgase immer wieder dieselbe Schwefelsäure verwendet wird, ein Mehrverbrauch an Säure also trotz der zweiten Abtreibung des reinen Ammoniaks nicht eintritt. Sehr ähnlich ist das Verfahren von *Tufts* und der *Semet-Solvay Co.* (amer. P. 1 065 566).

Man kann auch die Verwendung von Schwefelsäure zur Herstellung von Ammonsulfat ganz umgehen, wenn man kohlen-saures Ammoniak, bzw. Gaswasser, welches ja zum größten Teil aus diesem besteht, mit schwefelsauren Salzen solcher Metalle umsetzt, deren Carbonate in Wasser unlöslich sind. So bildet sich z. B. bei dem *Buebschen* Verfahren der nassen Cyanwäsche mit Eisenvitriollösung schwefelsaures Ammoniak aus dem Carbonat der Gase durch Umsetzung aus dem Eisenvitriol. Wir kommen darauf später zurück.

Vielfach hat man Gips, also schwefelsauren Kalk, zu diesem Zwecke zu verwenden gesucht schon in den ersten Zeiten der Ammoniakwasserverarbeitung. Die Tatsache an sich, daß sich kohlen-saures Ammon und Gips bei Gegenwart von Wasser miteinander umsetzen, ist schon sehr lange bekannt und findet sich in älteren und neuen Lehrbüchern der anorganischen Chemie. Industriell wurde die Reaktion zuerst von *Margueritte*, *Sourdeval* und *Romilly*¹ bei der

¹ Bull. Soc. Chim. 1864, II, 471.

Verarbeitung von Kloakenwässern auf Ammonsulfat verwandt. Sie geben an, daß die Reaktion durch Gegenwart von etwas Chlorcalcium gefördert werde. Man führte die Umsetzung in der Art aus, daß man die ammoncarbonathaltigen Wässer über Gips filtrierte. Dies Verfahren hat aber offenbar nur ein kurzes Leben gehabt. Man erhielt damals jedenfalls nur recht verdünnte Lösungen, deren Konzentration auf Salz wohl zu kostspielig war.

Nachdem die Herstellung von Ammonsulfat mit Schwefelsäure so lange Jahre unbedingt herrschte, ist überraschenderweise das Gipsverfahren neuerdings von der *Société Industrielle de Produits Chimiques*, Cuise-Lamotte (Frankreich), und von der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* wieder aufgegriffen, wie es scheint, mit Erfolg.

Nach dem D. R. P. 253 553 der *Société Industrielle* vollzieht sich die Umsetzung von Gips mit kohlen saurem Ammoniak rasch und glatt selbst in gesättigten Lösungen und bei jeder Temperatur. Vermischt man z. B. fein gepulverten Gips und kohlen saures Ammoniak und versetzt sie mit einer zur Lösung des entstehenden Ammonsulfats nicht einmal ausreichenden Menge Wasser, so setzt sich die Reaktion unter Ausfallen von schwefelsaurem Ammoniak so lange fort, als noch Ammoniumcarbonat und Calciumsulfat in genügender Menge vorhanden ist. Es können leicht Lösungen von 70 k Sulfat in 100 k Wasser erhalten werden. Durch eine Zus.-Patentanmeldung S. 16 763 wird das Verfahren dahin modifiziert, daß Ammoniak und Kohlensäure in eine gesättigte Ammonsulfatlösung eingeleitet werden, dann gepulverter Gips zugegeben und zuletzt unter Erwärmen digeriert wird. Die heiß filtrierte Lösung gibt beim Erkalten direkt krystallisiertes Salz.

Zwei Patentanmeldungen der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* B. 68 675 und B. 69 637 geben davon Kunde, daß diese Firma sich mit demselben Problem beschäftigt. Man wird wohl bald hören, ob das Verfahren technisch ausführbar ist, was natürlich von der größten Bedeutung für die Industrie des Ammonsulfats sein würde.

Daß man Ammonsulfat auch aus Ammonsulfid, also mit Hilfe von schwefeliger Säure statt Schwefelsäure, erhalten kann, sahen wir schon (S. 85ff.) bei Besprechung des *Burkheiserschen* Verfahrens zur Gewinnung von Ammonsulfid und -sulfat aus Gasen mit Hilfe des in denselben enthaltenen Schwefels.

Die *Chemische Industrie-Aktiengesellschaft* und *Wolf* (D. R. P. 245 873) bewirken in ähnlicher Weise die Oxydation des Sulfits, indem sie es in feuchtem Zustande in einen geschlossenen heizbaren Behälter bei 30 bis 70° in fein verteilter Form einem Luftstrom entgegenführen.

Colett, Kristiania (engl. P. 3123/1913), bringt Lösungen von Ammonsulfid in Rieseltürmen mit sauerstoffhaltigen oxydierenden Gasen in Berührung.

Auf zwei verschiedenen Wegen sucht *Fritsche* die Überführung des Sulfits in Sulfat zu bewirken. Entweder (P.-Anm. F. 33287/1911) oxydiert er in Lösung mit Luft und nitrosen Gasen, oder (D. R. P. 256 400) er läßt schweflige Säure zunächst auf Tonerde einwirken, führt das gebildete Aluminiumsulfid durch Einleiten von Luft in Aluminiumsulfat über und behandelt dieses mit Ammoniak oder ammoniakhaltigen Gasen.

Stutzer (D. R. P. 255 439) läßt Sauerstoff oder Luft unter Druck auf Ammonsulfit oder seine Bestandteile bei einer Temperatur einwirken, wo das Ammonsulfit dissoziiert.

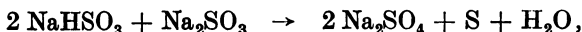
Cobb (*Leeds*) behandelt (engl. P. 13 141/1912) Destillationsgase von Steinkohlen mit Zinksulfatlösung. Es entstehen Schwefelzink und Ammonsulfat. Das Schwefelzink wird durch vorsichtiges Rösten in ein Gemisch von Zinksulfat und Zinkoxyd überführt, dann durch Röstgase unter Zutritt von Luft letzteres auch in Zinksulfat verwandelt. Das Zinksulfat kehrt dann in den Reinigungsprozeß zurück.

Wie man nach dem Polythionatverfahren von *Feld* mit schwefliger Säure Ammoniumsulfat erzeugen kann, sahen wir bereits früher (S. 83) bei Besprechung der direkten Ammonsulfat-Gewinnungsverfahren.

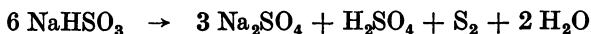
Im Zusammenhang mögen hier zwei Patente der *Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer* erwähnt werden, die zwar nicht direkt von der Erzeugung von Ammonsulfat handeln, aber einen Weg zeigen, der auch vielleicht für die Umwandlung von Ammoniumsulfit in Sulfat gangbar ist.

Nach dem D. R. P. 264 920 kann man Sulfite und Bisulfite oder deren Gemische miteinander und mit Thiosulfaten leicht in Sulfate unter Abscheidung von Schwefel überführen, wenn man sie mit Polythionaten erhitzt, deren Gewicht nicht unter 3 bis 4 Proz. des Gesamtgewichts des Salzgemenges betragen soll. Es erinnert dies Patent sehr an das Polythionat-Verfahren *Walther Felds*.

Aber man kann auch direkt Sulfite in Sulfate umwandeln und in technisch leicht ausführbarer Weise, wenn man ein Gemisch von sauren und neutralen schwefligsauren Salzen unter Druck erhitzt. Es tritt dabei folgende Reaktion ein:

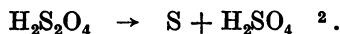
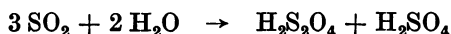


welche zu einer völligen Umsetzung der schwefligen Säure in Sulfat und Schwefel führt. Die Umwandlung kann in Lösung oder auch in fester oder feuchter Mischung vollzogen werden und verläuft vollkommen ruhig, während die von *Barbaglia* und *Gucci*¹ beschriebene Reaktion:



sehr leicht einen explosionsartigen Verlauf nimmt.

Theoretisch interessant ist, daß auch freie schweflige Säure mit Wasser, unter Druck erhitzt, allmählich in Schwefel und Schwefelsäure sich verwandelt:



Wie man hört, soll auch die *Badische Anilin- und Sodaabrik* das synthetische Ammonsulfat mit Hilfe von schwefliger Säure erzeugen. Sie hat mehrere Patente auf derartige Verfahren angemeldet. Erteilt wurde bisher das D. R. P.

¹ Berl. Ber. 13, 2325.

² *Jungfleisch* u. *Brunel*, Compt. rend. 156, 1719; 157, 257.

270 379. Danach pumpt man eine konzentrierte Lösung von Ammoniumbisulfid unter Druck durch ein auf etwa 150° geheiztes Rohrsystem. Die Umwandlung in Sulfat erfolgt in so kurzer Zeit, daß am Ende der Rohrleitung schon die fertige Ammonsulfatlösung austritt. Aus Gründen der Wärmeökonomie arbeitet man im Gegenstrom. Es kann auch eine Mischung von neutralem und saurem Ammoniumsulfid bei dem Verfahren angewandt werden.

Chlorammonium. — Salmiak.

Der Salmiak ist das älteste bekannte Ammoniumsalz, ja überhaupt die zuerst bekannt gewordene und, wenn man so will, technisch dargestellte Ammoniumverbindung. Er war schon den alten Ägyptern und später den Arabern bekannt und wurde durch Verbrennen von Kamelmist und Sublimation des entstandenen Rußes gewonnen, noch bis in die neuere Zeit hinein. Er bildete neben faulendem Harn und Hirschhornsalz (kohlen-saurem Ammoniak) bis zur Einführung der Blutlaugenschmelze aus tierischen Abfällen, der Destillation der Knochen und später der Steinkohle die einzige Ammoniakquelle.

Früher besonders zu medizinischen Zwecken gebraucht, fand er später ausgedehnte Verwendung beim Lötten, da er die Eigenschaft hat, beim Erhitzen die Oberfläche der zu lötenden Metalle zu reinigen, indem er die oxydischen Verbindungen auflöst, also gewissermaßen als milde Salzsäure wirkt. Daneben übt er eine reduzierende Wirkung aus. Seine bedeutendste Anwendung ist diejenige beim Verzinnen und Verzinken von Eisen. Nicht unbedeutende Mengen werden auch für galvanische Elemente verbraucht. Auch wird er neben anderen Ammoniaksalzen in der Färberei und dem Zeugdruck verwandt. Schließlich dient er zur Herstellung des bekannten Eisenrostkittes.

Die Herstellung von Salmiak erfolgt heute entweder direkt aus Gaswasser, oder aus anderen Ammoniaksalzen, besonders Sulfat, auch aus Carbonat, die bei der Destillation der Steinkohle gewonnen werden. Man erhält so nach einer dieser Methoden zunächst den gewöhnlichen, krystallisierten Salmiak, welcher am meisten angewandt wird. Für besondere Zwecke, besonders zum Lötten, stellt man sublimierten Salmiak her. Derselbe ist seiner kompakten Form halber geeigneter zum Reinigen der LötKolben und daher für das handwerksmäßige Lötten besonders beliebt.

Die Herstellung von krystallisiertem Salmiak aus Gaswasser kann ähnlich wie die des Ammonsulfats durch Destillation des Wassers in Kolonnenapparaten und Einleiten der Ammoniakdämpfe in konzentrierte Salzsäure erfolgen oder aber durch Vermischen von konzentriertem Gaswasser mit konzentrierter Salzsäure. Über erstere Methode wäre zu sagen, daß die Absorption des Ammoniaks in Salzsäure von etwa 13° Bé in Ton- oder Steingutgefäßen vorgenommen wird, da Blei von Salzsäure stark angegriffen wird. Es entsteht eine nahezu gesättigte, bei genügend lange fortgesetztem Einleiten von Ammoniak neutrale Lösung von Salmiak. Dieselbe wird in verbleiten Holzkästen mit Dampfheizschlangen aus Blei eingedampft und in verbleite Krystallisationsgefäße abgelassen.

Die Herstellung durch Zusammenmischen konzentrierter Lösungen beschrieb *Hilgenstock*¹ wie folgt: Verdichtetes Gaswasser von etwa 17 Proz. NH_3 und Salzsäure von 20° Bé (= etwa 32 Proz. HCl) werden in Pitch-pine-Bottichen mit einer säurebeständigen Auskleidung vermischt. Es findet dabei eine beträchtliche Erwärmung der Flüssigkeit statt. Die sich bildenden Salmiakdämpfe werden in einen Skrubber geleitet und mit Wasser gewaschen. Um ein oberflächliches Sieden und zu starke Nebelbildung zu vermeiden, leitet man Salzsäure und Gaswasser durch bis fast auf den Boden des Bottichs gehende Einlaufrohre zusammen. Man hält die Lösung schwach ammoniakalisch, um Verunreinigungen, besonders Eisensalze auszufällen. Nach dem Absitzen wird die Lösung, gemischt mit Mutterlaugen von früheren Operationen, in ebenfalls säurefest ausgekleideten Bottichen eingedampft, und zwar mit Hilfe einer gußeisernen Heizschlange. Es wird konzentriert, bis die Lösung bei 100° gesättigt ist. Dieselbe wird nun durch Holz- oder Knochenkohle heiß filtriert in einem Bottich aus Pitch-pine mit einer Heizschlange aus Zinn, um die Lauge nach Bedarf anwärmen zu können. Von hier fließt die filtrierte heiße Lösung in Holzbottiche mit eingehängten Holzstäben und erkaltet dort unter Ausscheidung von Salmiakkrystallen. Das Trocknen derselben geschieht auf Darren, die mit glasierten Tonplatten bekleidet sind, mit Hilfe des Abdampfes der Konzentrationsgefäße. In den Salmiakfabriken sind eiserne Dachkonstruktionen usw. zu vermeiden, da die Salmiakdämpfe und -spritzer arges Rosten verursachen.

Das Trennen der Krystalle von der Mutterlauge soll nach *Hilgenstock* entweder einfach durch Abtropfenlassen oder Ausschleudern in Zentrifugen mit kupferner Lauftrommel geschehen. Man kann zum Ausschleudern von Salmiak auch mit Vorteil eiserne Schleudern mit Hartgummiüberzug verwenden.

Eine andere Darstellungsweise von Salmiak besteht in der Einwirkung von Ammonsulfat auf Chlornatrium in heißer, konzentrierter wässriger Lösung.

Das Verfahren wird wohl in der Regel so ausgeführt, daß man Ammonsulfat in alten Mutterlaugen, die ein Gemisch von Natriumsulfat und Chlorammonium enthalten, heiß auflöst, etwas mehr als die berechnete Menge Kochsalz einträgt, unter Kochen kräftig umrührt, etwa mit einem Rührgebläse, den ganzen Brei, nachdem er etwas abgekühlt, durch eine Schleuder gehen läßt, um von dem abgeschiedenen Natriumsulfat zu trennen, und aus der heißen Lauge den Salmiak durch Erkalten auskrystallisieren läßt. Die davon ablaufenden Mutterlaugen werden wieder zu einem neuen Ansatz verwendet. Der so gewonnene Salmiak ist natürlich nicht sehr rein, er hat etwa 90 bis 95 Proz. NH_4Cl und enthält immer etwas Natriumsalze. Die Darstellung ist aber billiger als aus Salzsäure und Ammoniak, besonders wenn man für das abfallende Natriumsulfat Absatz in Glashütten u. dgl. hat.

Dies Verfahren ist schon recht alt, was aber nicht gehindert hat, daß es noch in neuerer Zeit verschiedentlich patentiert wurde. So löst *Naumann*

¹ Journ. f. Gasbel. 1912, 908.

(D. R. P. 196 260) 80 Proz. Ammonsulfat in 100 Proz. Wasser und gibt dazu einen Überschuß von Kochsalz, so daß nach erfolgter Umsetzung 15 Proz. NaCl auf 100 Proz. Wasser vorhanden sind. Durch den Kochsalzüberschuß wird Na_2SO_4 aus der heißen Lösung ausgeschieden, welches abgeschöpft wird, worauf beim Erkalten reiner, sulfatfreier (?) Salmiak auskrystallisiert.

Freeth Crosby und *Cocksedge*, London (D. R. P. 226 108) erhitzen äquivalente Mengen von Ammonsulfat und Kochsalz mit Wasser auf 103° und rühren, bis die Umsetzung vollendet und das Na_2SO_4 sich abgeschieden hat, filtrieren von demselben ab, versetzen mit Wasser oder einer Lösung von Salmiak und lassen auf etwa 30° erkalten, wobei reiner Salmiak sich ausscheidet.

Auch durch Umsetzung von Chlorcalcium, Eisenchlorür und anderen billigen Abfallchloriden mit kohlenstoffsaurem oder schwefelstoffsaurem Ammonium hat man Salmiak darstellen wollen.

Friedrich & Comp. und *Hirsch* (D. R. P. 228 338) leiten in ein Gemenge von 180 Tln. Wasser und 120 Tln. Kochsalz Ammoniak und schweflige Säure ein, und zwar so, daß letztere immer schwach vorherrscht. Das Gemisch erhitzt sich, und in der Wärme scheidet sich wasserfreies Natriumsulfat ab, von dem heiß abfiltriert wird, während aus der Mutterlauge beim Erkalten Chlorammonium auskrystallisiert. Nach den Zus.-P. 263 244 wird Kochsalz in wässrigem Ammoniak suspendiert und SO_2 eingeleitet. Durch die Reaktionswärme wird Wasser verdampft, und wasserfreies Natriumsulfat scheidet sich aus usw.

Auch *Duvieusart* (D. R. P. 210 804) geht von Ammonsulfat und Chlornatrium aus.

Technische Bedeutung haben bis jetzt wohl nur die Herstellung aus Ammoniak und Salzsäure und aus Ammonsulfat und Kochsalz gewonnen.

Durch Umkrystallisieren wird der Salmiak, der in heißem Wasser beträchtlich leichter löslich ist, als in kaltem, leicht rein gewonnen. Gewöhnlich sucht man ihn dabei in feinen Krystallen zu erhalten; manche Abnehmer wollen große, kompakte Krystalle, deren Bildung durch gewisse Zusätze wie Eisenchlorid, Kupfervitriol u. a. m. befördert werden soll.

Der sublimierte Salmiak wird durch Erhitzen des gewöhnlichen krystallisierten Salmiaks gewonnen. Salmiak aus Gasanstalten eignet sich wegen seines Gehalts an teerigen und empyreumatischen Bestandteilen dazu in nur beschränktem Maße, besser der aus Ammonsulfat und Chlornatrium durch doppelte Umsetzung erhaltene. Das Erhitzen geschieht meist in gußeisernen Kesseln von 1 bis 2 m Durchmesser, die mit Schamottesteinen ausgelegt sind, um den krystallisierten Salmiak vor Überhitzung und vor der Berührung mit dem Eisen zu schützen. Die Kessel (Fig. 33) liegen über einer offenen Feuerung und nehmen eine Charge von 500 bis 1000 k Salmiak auf.

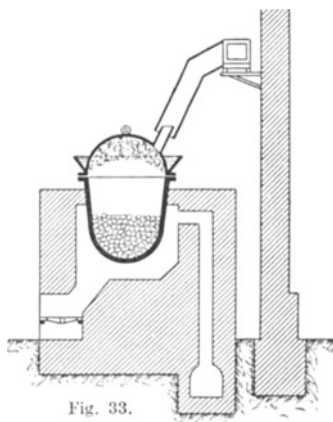


Fig. 33.

Das Erhitzen muß gut reguliert werden, damit die Sublimation nicht zu rasch erfolgt, aber auch nicht zu langsam und nicht zu niedriger Temperatur, damit das Sublimat eine dichte und schöne faserige Struktur bekommt. Auf dem Kessel ruht ein gewölbter Deckel aus Blei, auf den man wohl Asche oder ähnliches schlecht leitendes Material schüttet, um ihn vor zu rascher und zu starker Abkühlung zu schützen. Solange noch Luft und Wasserdampf entweichen, bleibt ein Stutzen auf dem Deckel geöffnet, durch welchen dieselben, gemischt mit Salmiakdämpfen, in hölzerne Staubleitungen entweichen, aus welchen der mitgerissene pulvrige Salmiak nachher wieder zusammengekratzt wird. Sobald reine Salmiakdämpfe kommen, wird der Abgangsstutzen durch einen Pfropfen verschlossen. Die Salmiakdämpfe verdichten sich an dem Bleideckel zu einer festen, faserigen durchsichtigen Masse, die manchmal durch Eisenverbindungen gelb bis rot gefärbt ist. Der Übelstand soll durch Zusatz von etwas Superphosphat vermieden werden. Eine Sublimation dauert 4 bis 8 Tage. Danach wird der Deckel hochgehoben und durch Klopfen der Salmiakkuchen abgestoßen. Der direkt am Deckel ansitzende Teil ist meist verunreinigt und muß durch Abschaben gereinigt werden.

Die Sublimation gibt ziemlich viel, etwa 20 Proz. Abfall. Der sublimierte Salmiak steht immer beträchtlich höher im Preise als der krystallisierte.

Ammoniumcarbonat.

Es bildet sich bei Zersetzung organischer, stickstoffhaltiger Verbindungen bei Erhitzen unter Luftabschluß, so aus Knochen, Horn („Hirschhornsalz“), Kohlen, Torf und bituminösen Schiefen. Da bei diesen Zersetzungen meist gleichzeitig große Mengen von Wasser gebildet werden, findet es sich unter den Destillationsprodukten in wässriger Lösung.

Eine direkte Gewinnung aus diesen Lösungen, den sog. Gaswässern verschiedener Herkunft, verbietet sich einmal deswegen, weil es von zu vielen anderen flüchtigen Verbindungen, wie Schwefelwasserstoff, Cyan, organischen Säuren usw. begleitet ist.

Man geht zu seiner Darstellung entweder von anderen nichtflüssigen Ammoniaksalzen, in erster Linie von Sulfat aus und erhitzt dieselben mit Carbonaten der Alkalien oder alkalischen Erden, oder man mischt Kohlensäuregas mit Ammoniakgas. In beiden Fällen wird das sich bildende und sublimierende Ammoncarbonat durch Abkühlen verdichtet.

Es sublimiert, wie wir oben (S. 11) sahen, schon bei etwa 60°, wobei es in seine Bestandteile zerfällt. Das käufliche Salz ist im wesentlichen carbaminsaures Ammonium, $\text{NH}_2 - \text{CO}_2\text{NH}_4$, gemischt mit saurem Salz NH_4HCO_3 .

Die gewöhnliche und ältere Darstellungsweise besteht im Erhitzen von Ammonsulfat mit kohlen-saurem Kalk in eisernen Retorten. Man wendet die Salze nicht völlig trocken, sondern im feuchten Zustande an. Wasserdampf muß stets zugegen sein. Die sich bildenden Dämpfe werden in gekühlten Bleizylindern kondensiert, das etwa entweichende Ammoniak wird in Schwefel-

säure aufgefangen. Es werden dabei nur etwa 60 Proz. des Sulfats in Carbonat verwandelt (nach *Großmann*, Das Ammoniak und seine Verbindungen, Halle 1908), angeblich wegen mangelnder Kohlensäure. Zufuhr von Kohlensäure soll daher die Ausbeute verbessern. Jedenfalls ist auch die schlechte Berührung von Ammonsulfat mit dem kohlen-sauren Kalk daran schuld. Bessere Ausbeuten werden erhalten, wenn man Ammonsulfat mit einem Gemisch von Soda und Natriumbicarbonat erhitzt, doch ist das Verfahren natürlich kostspieliger und scheint nicht mehr ausgeübt zu werden.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene rohe Carbonat muß durch Umsublimieren gereinigt werden. Es geschieht dies in eisernen Töpfen mit aufgesetzten Bleihauben. Erhitzt werden dieselben entweder durch die Abhitze der Retortenfeuerungen oder besser in einem Wasserbade.

Neuerdings scheint man das kohlen-saure Ammoniak mehr nach der anderen Methode, Vermischen von Ammoniak- und Kohlensäuregasen, mit nachfolgender Kondensation herzustellen.

Nach Mitteilung in *Lunge-Köhler*¹ werden von der Firma *Bendel* in Magdeburg Ammoniak und Kohlensäure zusammen in Wasser geleitet, bis eine Lösung von etwa 44 Proz. Ammoncarbonat entstanden ist. Durch Erwärmen auf etwa 70° wird das Carbonat ausgetrieben und in Sublimationskammern geleitet, deren Boden geneigt ist, so daß mitübergehendes Wasser, mit Carbonat gesättigt, ablaufen kann. Das Rohcarbonat wird nach Bedarf umkristallisiert, um stückige Ware zu erhalten.

Kunheim & Comp. (D. R. P. 250378) leiten Kohlensäure und Ammoniak zusammen in Kondensationskammern, nachdem die Gase vorher durch geeignete Vorrichtungen innig gemischt sind, indem man sie z. B. zusammen durch ein dünnes Rohr leitet, welches noch mit einer Schnecke oder Mischdüse ausgestattet sein kann. Es ist dies wesentlich, da sonst, wenn man die Gase direkt und getrennt in die Kondensationskammern einleitet, ein Vermischen derselben nur langsam stattfindet und ein großer Teil derselben die Kondensationskammern in Form feiner Nebel wieder verläßt.

Bueb und *Deutsche Continental-Gasgesellschaft*, Dessau (D. R. P. 237 524), leiten ein der Zusammensetzung des käuflichen Ammoncarbonats entsprechendes Gemisch von Kohlensäure, Ammoniak und Wasserdampf durch ein von außen geheiztes Rohr, so daß die Gase etwa 200° warm werden, und von da in von außen gekühlte Sublimationskammern mit eingehängten Platten. Das Carbonat wird so in dicken kompakten Krusten erhalten. Die Zuführung der Wärme kann auch dadurch geschehen (D. R. P. 246 017), daß Kohlensäure oder Ammoniak, oder beide Gase vorher durch 60 bis 90° heißes Wasser geleitet werden. Je nachdem man die Menge des zugeführten Wasserdampfes vermehrt oder vermindert, kann ein an Ammoniak ärmeres oder reicheres Produkt erhalten werden (D. R. P. 252 276). Nach Privatmitteilung der *Deutschen Continental-Gasgesellschaft* wird nach dem Verfahren ein allen Ansprüchen genügendes Salz erhalten. Eine auf den Gaswerken zu Warschau errichtete

¹ Industrie des Ammoniaks, 5. Aufl., S. 432.

Fabrik erzeugt etwa 400 t pro Jahr. *Rudolf Heinz*, Hannover (Deutsch. Patent-Anm. H 55925/1911) will gemäß dem *Buebschen* Verfahren das von den Gasen durchstrichene Wasser mit fetten Ölen überschichten, um einerseits das Überspritzen und Mitreißen von Wassertropfen zu verhindern und andererseits die dem Ammoniak anhaftenden empyreumatischen Verunreinigungen aufzulösen und zurückzuhalten.

Das Handelsprodukt bildet rein weiße krystallinische, durchscheinende Massen mit einem Gehalt von etwa 30 Proz. NH_3 . Es riecht stark nach Ammoniak und verliert dasselbe an der Luft, wobei es sich mit einer pulvrigen Schicht von saurem kohlensaurem Ammonium bedeckt. Es soll frei sein von teerigen Bestandteilen, sowie von Sulfiden, Chloriden, Sulfaten usw.

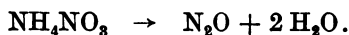
Es wird verwendet in der Woll- und Seidenwäscherei und als Backpulver. Bei der Anwendung als Waschmittel kommt es als Ammoniak zur Geltung und wirkt verseifend auf fettige Verunreinigungen, ohne dabei, wie Soda, Pottasche oder deren Seifen, auf die Wolle verfilzend zu wirken. Außerdem findet es in der Pharmazie eine beschränkte Verwendung.

Ammoniumnitrat.

Dieses Salz ist eines der wichtigsten Ammoniums Salze geworden infolge seiner Verwendung in der Sprengstoffindustrie zur Herstellung der sog. Sicherheitssprengstoffe. Von den Sicherheitssprengstoffen verlangt man, daß sie zwar explodieren, aber keine große Hitze dabei entwickeln, so daß der Sprengschluß in Bergwerken nicht zur Entzündung explosibler Gasgemische, der bekannten schlagenden Wetter, führen kann. Die meisten Sicherheitssprengstoffe sind Mischungen, welche Ammoniumnitrat neben anderen Sprengstoffen enthalten. Das salpetersaure Ammonium explodiert bei 1134° , der bei der Zersetzung entwickelte Stickstoff wirkt aber dabei abkühlend. Durch die Gegenwart von Ammoniumnitrat in anderen Sprengstoffen wird die Menge der gebildeten Gase und damit die Sprengkraft erhöht, eine Erhöhung der Temperatur der Sprenggase findet dabei nicht statt. Dieselben werden vielmehr abgekühlt.

Daneben dient das Ammoniumnitrat zur Herstellung von Stickoxydul, dem sog. Lachgas, einem Betäubungsmittel, welches seiner relativen Ungefährlichkeit halber in der Zahnheilkunde früher sehr beliebt war und auch noch verwendet wird.

Die Bildung des Lachgases beim Erhitzen von salpetersaurem Ammonium erfolgt nach der Gleichung:



Für die technische Darstellung des Ammoniumnitrats kommen, wie bei dem Salmiak, zwei verschiedene Verfahren in Betracht: die Neutralisation von Ammoniak mit Salpetersäure und die Umsetzung von anderen Ammoniumsalzen mit den Nitraten der Alkalien oder alkalischen Erden.

Zu der ersteren Methode kommt als Abart die unvollständige Oxydation von Ammoniak zu Salpetersäure. Die entstehende Salpetersäure vereinigt sich

mit dem überschüssigen Ammoniak zu salpetersaurem Ammonium. Ebenso gibt umgekehrt die elektrolytische Reduktion von Salpetersäure Ammoniumnitrat. Die Herstellung von Ammoniaksalpeter nach dem *Ostwald'schen* Verfahren soll seit einigen Jahren auf der Zeche Lothringen bei Bochum betrieben werden.

Fichter und *Kappeler*¹ wollen bei Elektrolyse von kohlen-saurem Ammonium bei einer Stromdichte von 0,4 bis 0,6 Ampere auf das Quadrat-zentimeter und 50 bis 60° C eine Ausbeute von 82,5 bis 96,7 Proz. der Theorie an Ammoniumnitrat erhalten haben, wenn die Lösung eine Verdünnung von zwei Gramm-äquivalenten hatte und das Verhältnis $\frac{1}{2} \text{CO}_3''/\text{NH}_4' = 0,55$ war.

Von *Brochet* und *Boiteau*² wurden die Resultate *Fichters* und *Kappellers* bestritten.

Die *Elektrochemischen Werke*, Berlin (D. R. P. 233 895), geben an, daß man Ammoniumnitrat erhält, wenn man Salpetersäure von weniger als 30 Proz. HNO_3 bei gewöhnlicher Temperatur unter Verwendung einer Aluminiumkathode elektrolysiert. Anoden- und Kathodenraum werden durch ein Diaphragma getrennt und als Anodenflüssigkeit zweckmäßig eine Salpetersäure verwandt, welche salpetrige Säure und Untersalpetersäure gelöst enthält. Der an der Anode entwickelte Sauerstoff wird so quantitativ zur Oxydation der niederen Stickoxyde zu Salpetersäure verbraucht.

Das alte, auch heute wohl meist angewandte Verfahren zur Herstellung von Ammoniumnitrat besteht in der gegenseitigen Neutralisation von Ammoniak und Salpetersäure. Man verwendet beide in konzentrierter Form, aber nicht reine Produkte und hält schwach ammoniakalisch, um sie ohne Beschwerden in eisernen Verdampfapparaten eindampfen zu können.

Ammoniumnitrat ist in Wasser äußerst leicht löslich, bei

0° 30° 60° 100°

lösen sich 118 242 421 871 Tl. Salz

in 100 Tln. Wasser. Beim Neutralisieren von selbst starker Salpetersäure mit konzentriertem Ammoniak können demnach keine Krystallisationen erhalten werden.

*Bühler*³ hat die in Notodden errichtete Anlage zur Herstellung von 15 000 k Salz täglich und mehr aus Salpetersäure, die nach *Birkeland-Eyde* aus Luftstickstoff gewonnen wird, beschrieben. Bemerkenswert ist daran, daß man um fein krystallinisches, von Wassereinschlüssen freies Salz zu bekommen, die Krystallisation in Bewegung in den bekannten um ihre Längsachse langsam hin und her schwingenden Krystallisatoren vornimmt. Das Trocknen des Salzes geschieht in einem *Bühler*-Trockner, wie wir ihn beim Ammonsulfat schon kennen gelernt haben.

Die Herstellung der Lösung geschieht bei kleineren Anlagen in Steingut- oder Tongefäßen, sonst in mit säurefesten Steinen ausgekleideten Bottichen.

¹ Zft. f. Elektrochemie 15, 937.

² Bull. Soc. Chim. (4) 5, 667.

³ Chim. Ind. 1911, 210.

Zahlreich sind die Patente, die auf Umsetzung von anorganischen Nitraten mit Ammoniak oder Ammoniaksalzen genommen sind. Die Salpetersäure ist eine ziemlich teure Säure, ihre Handhabung ist unbequem, da sie alle gewöhnlichen Metalle angreift und daher teure und unhandliche Apparate aus Ton, Steinzeug oder säurefestem Mauerwerk benötigt. Es lag also mehr wie beim Sulfat und Chlorid des Ammoniums der Anreiz vor, Verfahren aufzufinden, nach denen man die Anwendung der Salpetersäure umgehen kann.

Am nächsten liegt natürlich die Umsetzung von schwefelsaurem Ammonium mit salpetersaurem Natrium, doch findet dabei Doppelsalzbildung statt, und die Endprodukte sind schwer zu trennen.

Roth (D. R. P. 48 705) will das Salzgemisch mit Alkohol behandeln, worin nur Ammoniumnitrat löslich ist, doch ist die Verwendung von Alkohol im Großbetrieb immer eine mißliche Sache. Ebenso wenig scheint sein Vorschlag (D. R. P. 53 364 und 55 155) die Salze miteinander bei etwa 200° zusammenzuschmelzen, wobei nur das salpetersaure Ammonium geschmolzen bleibt, während Alkalisulfat sich fast ausscheidet, zu einem praktischen Ergebnisse geführt zu haben.

*Craig*¹ 1895 (engl. P. 5815) schlägt vor, die Trennung des Salzgemisches durch flüssiges oder hochkonzentriertes Ammoniak zu bewerkstelligen, in dem die Alkalisulfate unlöslich sind. Aus der ammoniakalischen Lösung von Ammoniumnitrat wird das überschüssige Ammoniak durch Erhitzen wieder abgetrieben.

Nach dem D. R. P. 149 026 von *Carl Roth* wird die Bildung der Doppelsalze, durch welche sonst etwa 20 Proz. des Salzgemisches der Umsetzung entzogen werden, vermieden, wenn man einen Überschuß von NaNO_3 auf Ammoniumsulfat einwirken läßt. Wenn von ersterem 4 Mol. auf 1 Mol. des letzteren angewandt werden, bleiben von dem Ammoniumsalz nur 2 Proz. nicht umgesetzt. Ähnlich verfahren *Wedekind & Co.* (D. R. P. 184 144).

Naumann, Cöln (D. R. P. 166 746) entfernt aus der heißen konzentrierten Lösung zunächst das Na_2SO_4 , kühlt dann so weit ab, daß das Doppelsalz $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ auskrystallisiert und kühlt die übrig bleibende Lösung nun schnell auf etwa 5° ab. Es krystallisiert dann ziemlich reines Ammoniumnitrat mit einem Gehalt von nur etwa 1 Proz. Sulfat aus. In dem D. R. P. 259 995 von *Naumann* wird die Aufarbeitung der Salzgemische im Detail beschrieben. Es geht daraus hervor, daß dieselbe recht komplizierter Natur ist.

Freeth, Crosby und *Cochsedge*, London (D. R. P. 256 335) lassen äquivalente Mengen von Ammoniumnitrat und Natriumsulfat in einer Lösung aufeinander wirken, die zunächst mit Ammoniumnitrat und Natriumnitrat und mit Natriumsulfat bis zur beginnenden Ausscheidung des Doppelsalzes von Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat kalt gesättigt ist. Mit dieser Lösung werden die Salze heiß verrührt und so lange eingedampft, als sich im wesentlichen nur Natriumsulfat ausscheidet. Nach dessen Entfernung wird mit Was-

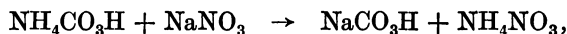
¹ Nach *Großmann*, Das Ammoniak und seine Verbindungen.

ser versetzt und so weit abgekühlt, daß sich Ammoniumnitrat ausscheidet. Es sollen so in fortlaufendem Prozeß reines Natriumsulfat und Ammoniumnitrat gewonnen werden.

Die Menge der auf die scheinbar einfache Umsetzung von Ammonsulfat und Natriumnitrat genommenen Patente beweist, daß das Verfahren in technisch zufriedenstellender Weise nicht so leicht ausführbar ist.

Lennox (D. R. P. 96 689) will aus dem Gemisch der Salze das Ammoniumnitrat sogar durch Destillation im Vakuum entfernen, was ja nach den Untersuchungen von *Escales* (siehe S. 8) möglich erscheint, praktisch aber doch wohl kaum ausführbar sein dürfte.

Feld (D. R. P. 177 172) benutzt die Reaktion



um durch Einwirkung von Gasen, wie Leuchtgas, die auch nur wenig NH_3 und CO_2 enthalten, auf Alkalinitrat unter nachträglicher Sättigung mit Kohlensäure Ammoniumnitrat zu erhalten.

Eine Patentanmeldung von *Freet* und *Great Crosby* (F 32 471/1911) lautet ebenfalls auf Darstellung von Ammoniumnitrat aus Natriumnitrat und Ammoniumbicarbonat.

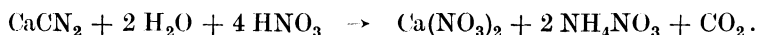
Nach *Großmann* haben „Versuche, Ammoniumnitrat nach einem Verfahren herzustellen, das demjenigen ähnlich ist, nach welchem Ammoniaksoda fabriziert wird, sich als unpraktisch erwiesen, da die Reaktion nur in unvollständiger Weise vor sich geht“.

Die *Gewerkschaft Lothringen* (D. R. P. 254 936) läßt kohlen-saures Ammoniak bzw. dasselbe enthaltende Gase auf Lösungen von salpetersaurem Kalk einwirken, filtriert vom kohlen-sauren Kalk ab und versetzt die Lösung vor weiterer Verarbeitung mit etwas Salpetersäure.

Von Kalksalpeter, dem synthetisch hergestellten Norgesalpeter, gehen auch *Wedekind & Co.* aus (D. R. P. 231 394). Sie setzen ihn, stets im Überschuß, mit Ammonsulfat um. Aus der Lösung scheidet sich beim Konzentrieren Ammoniumnitrat aus. In den Mutterlaugen desselben findet sich das als Verunreinigung des Calciumnitrats stets vorhandene Magnesiumnitrat. Dasselbe wird durch einen Überschuß von Ammonsulfat als Doppelsalz: $\text{MgSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gefällt und entfernt, worauf die Mutterlaugen wieder weiter verwendbar sind.

Eine Reihe anderer, mehr oder weniger barocker Vorschläge übergehen wir. Vollständig aufgeführt finden sich dieselben in *Lunge-Köhler*, Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks.

Einen interessanten Vorschlag hat *Birkeland* gemacht. Er will (norw. P. 17 051; D. R. P. 206 949 der *Norsk Hydroelektrisk-Kvaelstof-Aktieselskab*) Calciumcyanamid durch Luft und nitrose Dämpfe, wie sie bei der Luftstickstoffoxydation erhalten werden, zersetzen. Es entstehen dabei Calciumnitrat und Ammoniumnitrat



Das Produkt, welches außerdem noch Nitrit enthält, ist ein wertvolles Düngemittel — es ist gleichzeitig Salpeter- und Ammoniakdünger — und soll vollkommen haltbar sein. Es dürfte allerdings die starke Neigung der beiden Salze, Wasser anzuziehen, der Verwendung dieses theoretisch idealen Stickstoffdüngers etwas im Wege stehen.

Das für Sprengstoffe gehandelte Ammoniumnitrat wird in großer Reinheit verlangt, ebenso das für Herstellung von Lachgas bestimmte. Es soll vor allem keine Chloride enthalten, weil sich sonst dem Lachgas Chlor beimischen würde.

Die Gewinnung der Cyanverbindungen.

Für die Herstellung von Cyanverbindungen hat die chemische Industrie, wie auch beim Ammoniak, zwei verschiedene Wege eingeschlagen, indem sie, entweder von zusammengesetzteren Verbindungen ausgehend, durch Abbau oder von einfachen und einfachsten Verbindungen oder von den Elementen selbst ausgehend, durch Aufbau zu ihrem Endzweck zu gelangen suchte.

Der erste Weg ist der ältere. Die Methoden sind einfacher, aber auch roher und unrationeller, haben aber zum Teil noch heute die größte Bedeutung. Die Gewinnung von Cyan aus Kohlendgasen ist nicht Selbstzweck der Gasindustrie, sondern mehr ein notwendiges Übel und wird deswegen auch weiterbestehen. Die zu so großer Bedeutung gelangte Herstellung von Cyaniden durch Vergasen von Schlempe ist deswegen so rentabel, weil hier ein so wertvolles Nebenprodukt — fast könnte man es umgekehrt als Hauptprodukt bezeichnen — die rohe Pottasche oder Schlempekohle gewonnen wird.

Die synthetischen Verfahren, so die Gewinnung aus Ammoniak, Kohle und Alkalicarbonaten oder aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak mit dem Umweg über Rhodanverbindungen haben deswegen auch diesen beiden Verfahren gegenüber stets einen schweren Stand gehabt, und schließlich werden vielleicht alle zusammen der elementarsten Synthese aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff Platz machen müssen. Dieser Weg ist wieder in letzterer Zeit von verschiedenen Seiten beschritten worden. Frühere jahrelange Bemühungen führten zu keinem Erfolge, bis die Elektrochemie helfend eingriff und einmal in den Carbiden und Nitriden Zwischenprodukte von großer Reaktionsfähigkeit lieferte und andererseits auf direktem Wege die Vereinigung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff zu Blausäure ermöglichte.

Ich gebe im folgenden zunächst eine Beschreibung der bekannt gewordenen Verfahren, insoweit sie sich auf die Herstellung von Cyanverbindungen überhaupt und als Rohprodukt beziehen, einerlei, ob das erste Produkt schon ein einfaches Cyanid oder eine Ferrocyansalz- oder eine Rhodanverbindung oder eine Cyanverbindung ist.

Wie man aus diesen verschiedenen Cyanrohsalzen die marktfähigen Produkte herstellt, werden wir in einem besonderen Abschnitt im Zusammenhang betrachten, nachdem wir bei der Beschreibung der verschiedenen Cyanide die Grundlagen dieser Raffination schon beleuchtet haben werden,

1. Gewinnung von Cyanverbindungen durch Abbau zusammengesetzter organischer Körper.

Schmelzen stickstoffhaltiger Abfälle mit Pottasche und Kohle.

Als Rohprodukte kommen hier zunächst in Betracht Blut, Horn, Leder, Wollstaub, überhaupt tierische oder pflanzliche, stickstoffhaltige Abfälle. Es ist das älteste Verfahren zur Herstellung von Cyanverbindungen, wird aber heute kaum noch ausgeführt. Es gründet sich auch auf die chemische Erscheinung, welche zur Entdeckung der Cyanverbindungen führte, diejenige nämlich, daß stickstoffhaltige organische Körper durch Erhitzen in Gegenwart von kohlenurem Kali und Kohle oder auch ohne letztere, wenn der angewandte Körper selbst „verkohlt“, einen Teil des Stickstoffs an das Alkalikohlengemisch unter Bildung von Cyankalium abgeben, während ein anderer Teil als Ammoniak oder elementarer Stickstoff entweicht.

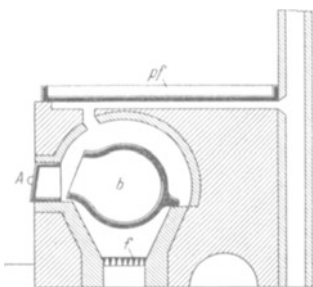


Fig. 34.

Dieser Verlauf wird im Sinne der Cyankalibildung begünstigt durch die Gegenwart von Eisen. Da nun die Anwendung von Alkalimetall statt Carbonat bedeutend bessere Ausbeuten gibt, hat man wohl die Theorie aufgestellt, daß bei dem alten Schmelzverfahren intermediäre Bildung von Alkalimetall stattfindet. Es ist dies aber sehr unwahrscheinlich, da diese Reduktion zu Metall bei den gegebenen Temperaturen sonst noch nie beobachtet ist. Der Verlauf der Reaktion ist nicht so leicht mit Sicherheit aufzuklären. Vielleicht liegt ein analoger Fall vor wie bei der Bildung von Aluminiumnitrid aus Aluminiumoxyd, Kohle und Stickstoff. Die Bildung von Nitrid aus dem Tonerdekohlegemisch findet bei Temperaturen statt, wo eine Reduktion von Tonerde zu Aluminium durch die Kohle absolut noch nicht stattfindet. Aber bei Vorhandensein von Stickstoff findet eine Vereinigung desselben mit dem Aluminium statt, wenn die Loslösung der Sauerstoffatome von demselben durch die gleichzeitige Anwesenheit von Kohlenstoff erleichtert ist (*Serpek*).

Das alte Cyankaliverfahren bestand zunächst in der Schmelzarbeit. Hierzu dienten die sog. Birnenöfen (Fig. 34), bestehend aus einem birnenförmigen gußeisernen Schmelzgefäß *b*, in einem gewölbartigen Feuerraum eingemauert und durch direktes Feuer von *f* aus geheizt. Die Abhitze diente dann noch zum Erwärmen einer Abdampfpfanne *pf*.

In der Birne wurde zuerst ein Gemenge von Pottasche mit Mutterlaugensalz von einer früheren Operation zum Schmelzen gebracht, dann die tierischen Abfälle, mit 6 bis 8 Proz. Eisen gemischt, portionsweise eingetragen und schließlich noch einige Zeit bis zur hellen Rotglut erhitzt. Dann wurde die dünnflüssige Schmelze ausgeschöpft und in flachen Formen erkalten

lassen und nach dem Zerschlagen ausgelaugt. Die Schmelze enthält das Cyan in Form von Cyankali, bei dem Auslaugen bildet sich jedoch durch Einwirkung der vorhandenen Eisenverbindungen (FeS usw.) Ferrocyankalium. Die Rohlauge wird zur Krystallisation eingeengt und das erhaltene Rohsalz durch Umkrystallisieren gereinigt. Aus der Mutterlauge wird ein viel Pottasche enthaltendes unreines Produkt erhalten, welches bei einer folgenden Schmelze, wie oben erwähnt, als Pottascheersatz wieder mitverwendet wird. Die in dieser Mutterlauge enthaltenen Schwefelverbindungen, auch das Sulfo-cyankalium werden bei dem Eindampfen größtenteils zerstört.

Es wurden so 15 bis 35 Proz. des in den tierischen Abfällen enthaltenen Stickstoffs in Ferrocyankalium übergeführt. Ein Teil entweicht, ohne mit der Pottasche und der Kohle in Reaktion zu treten. Auch wird natürlich durch Einwirkung des in solchen selbst gut getrockneten Abfällen stets noch vorhandenen oder beim Verkohlen sich bildenden Wassers auf schon gebildetes Cyankalium dieses teilweise wieder unter Ammoniakbildung zersetzt. Es war daher ein Fortschritt, daß man dazu überging, die Abfälle vorher schwach zu verkohlen, ehe man sie mit Pottasche und Eisen einschmolz. Ein Teil des Stickstoffs entwich dabei allerdings schon vorher, aber zumeist in Form von Ammoniak, welches man auffing und als Nebenprodukt gewann, während die schließliche Ausbeute an Ferrocyankalium nicht kleiner wurde.

Hieran schloß sich der Prozeß der Überführung von Blutlaugensalz in Cyankali, den wir später besprechen werden.

Es erscheint ja zunächst widersinnig, daß man das in der Rohschmelze schon als solches vorhandene Cyankalium zunächst in Blutlaugensalz überführte, um zuletzt wieder Cyankalium daraus zu machen. Aber wenn diese Industrie heute noch existierte, würde man es auch nicht anders machen, da die Trennung des Cyankaliums von den vielen anderen Salzen infolge seiner Leichtlöslichkeit und andererseits infolge seiner Unbeständigkeit in wässriger Lösung große Schwierigkeiten machen würde.

Die Schmelze lieferte außerdem als Nebenprodukt noch eine kohlige Substanz, die sog. Schwärze, welche noch Stickstoff und Phosphate enthielt und deswegen als Düngemittel Verwendung fand.

Heute ist diese alte Cyanindustrie wohl völlig ausgestorben, vielleicht zu Unrecht. Unsere heutige Kenntnis von dem Verhalten stickstoffhaltiger Verbindungen würde es vielleicht ermöglichen, in rationeller Weise den Stickstoff dieser Abfälle in Cyan und Ammoniak überzuführen und so manche sonst wertlose Abfälle anderer Industrien noch nutzbringend zu verwerten.

Zu erwähnen wäre hier der Vorschlag der *Chemischen Fabriks-Aktiengesellschaft Hamburg* (D. R. P. 81 237), Carbazolkalium, $C_{12}H_8NK$, für sich oder zusammen mit Alkalien zu verschmelzen und dabei Cyanverbindungen zu gewinnen. Carbazol oder Diphenylimid findet sich in der Anthracenfraktion des Steinkohlenteers und hat in der Industrie der Teerfarbstoffe bisher keine rechte Verwendung finden können.

Eine Reihe von organischen Stickstoffverbindungen, besonders Cyanate, Harnstoff, Amidoderivate der Kohlensäure, Harnsäure und ihre Derivate,

Eiweißsubstanzen u. a. m. geben bei Erhitzen mit Zinkstaub nach *Aufschläger*¹ reichliche Mengen von Cyanzink. Wenig oder kein Cyan wird bei Anwendung von Aminen, besonders der aromatischen Reihe, erhalten.

Entgasung stickstoff- und kohlenstoffhaltiger Substanzen.

Hier steht noch immer an erster Stelle die Gewinnung aus den Gasen der trockenen Destillation von Steinkohle bei der Gasbereitung für Leucht- und Heizzwecke. Bei der Kokerei mit Gewinnung der Nebenprodukte hat die Cyangewinnung sich als unrentabel erwiesen. Einmal ist die Menge des gebildeten Cyans sehr gering, und dann hat die Entfernung desselben für die Kokereien weniger Interesse, da sie das Gas meistens nicht an fremde Verbraucher abgeben, sondern im eigenen Betriebe wieder verbrauchen, sei es zum Heizen der Koksöfen, zur Erzeugung von Kraft in Gasmotoren oder zur Heizung von metallurgischen Öfen irgendwelcher Art. Die Gasanstalten dagegen sind gezwungen, das Cyan aus dem Gase zu entfernen, mit Rücksicht einmal auf die Verbraucher und mehr noch auf die verschiedenen mit der Gasleitung verbundenen Apparate, besonders die Gasmesser und Gasbehälter, welche von den im Gase enthaltenen flüchtigen Cyanverbindungen stark angegriffen werden. Alles, was Kupfer, Zinn, Zink oder Legierungen derselben sind, wird von Blausäure und Cyaniden rasch zerfressen. Sonst würden die Gasanstalten heute vielleicht gern auf die Gewinnung des Cyans als Nebenprodukt verzichten. Lohnend ist sie heutzutage kaum.

Die Gasanstalten gewinnen das Cyan in Form von Ferrocyanverbindungen. Früher fanden diese zum Teil Verwendung zur Herstellung von Cyankali, jetzt kommen sie meist als solche auf den Markt, natürlich nach entsprechender Raffination. Die Gewinnung von Cyankali oder Cyannatron aus denselben ist im allgemeinen nicht mehr lohnend. Wo sie trotzdem heute noch erfolgt, sprechen ganz besondere Verhältnisse mit. So führt die *Gas Light and Coke Company* dieselbe auch heute noch aus, da sie eine alte, bereits abgeschriebene Anlage für diesen Zweck besitzt und ihre großen Mengen von Ferrocyanverbindungen zeitweise auf dem Markte nicht würde unterbringen können und auch für den Export für Cyankali nach Transvaal infolge des Differentialzolls, der nicht englischen Produzenten die Einfuhr dorthin verteuert, günstiger gestellt ist.

Eine direkte Gewinnung von Cyanalkalien ohne den Umweg über Ferrocyan hat bei dem Gasanstaltsbetriebe bisher nicht durchgeführt werden können.

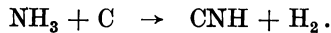
Für die direkte Gewinnung von Cyankali und Cyannatron ist dagegen die Vergasung von Melasseschlempe nach dem *Reichardt-Buebschen* Verfahren von großer Wichtigkeit geworden, und es wird nach diesem Verfahren ein beträchtlicher Teil der Weltproduktion von Cyanalkalien hergestellt. In Deutschland ist sie unbestritten die führende Industrie. Ja, die Gesteungskosten für Cyan sind hier so gering, daß die Schlempevergaser zeitweise mit Vorteil

¹ Wiener Monatshefte 13, 268.

das Cyan in Ferrocyankalium überführen können. Es geschieht jetzt in mäßigem Umfange, wobei allerdings die augenblicklich ziemlich hohen Preise für Blutlaugensalz und andererseits die Überproduktion an Cyankalium ins Gewicht fallen.

Die Cyangewinnung bei der Entgasung von Steinkohlen.

In dem Steinkohlengas findet sich das Cyan ursprünglich in Form von Blausäure. Dieselbe bildet sich wahrscheinlich durch pyrogenen Zerfall höherer Stickstoffverbindungen, wie Pyrrol, Pyridin und homologer Basen, hauptsächlich jedoch durch Einwirkung der glühenden Kohle auf entstandenes Ammoniak. Dafür spricht auch, daß die Hauptmenge des Cyans erst gegen Ende der Vergasungsperiode auftritt.



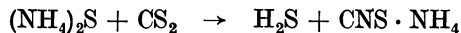
Cyanammonium und Rhodanammonium, welche man früher wohl als erste Produkte ansah, sind bei der Temperatur, welche in den Gasretorten herrscht, nicht beständig. Dieselben können nur sekundären Reaktionen bei der Abkühlung des Gases ihren Ursprung verdanken.

Die Bildung der Blausäure wird gefördert durch Erhöhung der Temperatur. Als die günstigste sieht man 900 bis 1000° an. Es bildet sich nach *Forbes, Carpenter* und *Linder*¹ mehr Cyan bei kontinuierlicher Vergasung nach dem Verfahren von *Woodall-Duckham*, als bei den gewöhnlichen diskontinuierlichen Verfahren.

Gegenwart von Methan und Äthan begünstigt die Cyanbildung, wohl indirekt dadurch, daß dieselben das Ammoniak vor dem Zerfall schützen.

Nur etwa 1,5 bis 2 Proz. vom Gesamtstickstoff der Kohle gehen in Cyanwasserstoff über, der Rest findet sich als Ammoniak, organische Basen, im Koks und als elementarer Stickstoff im Gas (siehe S. 62).

Bei der Abkühlung des Gases bilden sich, wie oben erwähnt, Cyanammonium und Rhodanammonium, letzteres vielleicht der bekannten Reaktion — die Zwischenreaktionen sind ausgelassen —



seinen Ursprung verdankend. Zum Teil entsteht es auch wohl aus dem Cyanammon durch Einwirkung freien Schwefels, der durch Sauerstoffeinwirkung aus dem Schwefelwasserstoff des Gases abegschieden wird. Die Bildung von Rhodanverbindungen ist unerwünscht, da dieselben einen geringeren Handelswert haben. Energische und rasche Kondensation verringern ihre Menge.

Die Abscheidung des Cyans erfolgt, wie erwähnt, meist in Form von Ferrocyanverbindungen. Man hat dabei Rücksicht zu nehmen auf die gleichzeitige Anwesenheit von Ammoniak, Schwefelwasserstoff und andere Schwefelverbindungen. Die Abscheidung aller dieser Verbindungen, soweit es technisch möglich ist, erfolgt in der sog. Gasreinigung. Das Ammoniak wird meist vorher abegschieden. Schwefelverbindungen und Cyan werden entweder zu-

¹ Journ. of Gaslight. **111**, 191.

sammen durch Überleiten über trockene Reinigungsmassen entfernt, oder man absorbiert das Cyan zuerst allein durch Waschen mit Lösungen, ev. zusammen mit dem Ammoniak und entfernt dann nachträglich den Schwefel mit der gewöhnlichen trockenen Reinigungsmasse.

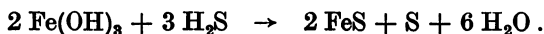
Die trockene Reinigung hat also die Aufgabe, aus dem Gase den Schwefelwasserstoff und gleichzeitig das Cyan zu absorbieren. Zu dem Zwecke verwendet man Reinigungsmassen, welche Eisenoxyd, bzw. dessen Hydrate enthalten. Am meisten angewandt wird für diesen Zweck das Raseneisenerz, welches hauptsächlich aus normalem Eisenhydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_3$ besteht.

Das Cyan soll möglichst in Form von Berlinerblau, $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18} = (\overset{''''}{\text{FeCy}_6})_3\overset{''''}{\text{Fe}_4}$ dem Ferrisalz oder sog. Berliner Weiß, $(\overset{''''}{\text{FeCy}_6})\overset{''}{\text{Fe}_2} = \text{Fe}_3\text{Cy}_6$, dem Ferrosalz der Ferrocyanwasserstoffsäure abgeschieden werden. Zu vermeiden sucht man die Bildung von Rhodanverbindungen aus dem oben (S. 193) angegebenen Grunde.

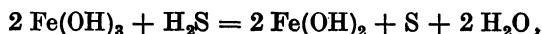
Die Absorption des Cyans ist eine ziemlich verwickelte Reaktion, über deren Verlauf die Meinungen noch nicht völlig geklärt sind.

Wesentlich ist auf jeden Fall die gleichzeitige Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die eisenoxydhaltigen Reinigungsmassen. Die dabei stattfindenden Reaktionen laufen nicht nur zufällig nebeneinander her, sondern greifen ineinander.

Die Absorption des Schwefelwasserstoffs findet unter Bildung von Schwefeleisen statt:



Vorher geht anscheinend eine Reduktion des Eisenoxydhydrats zu Eisenoxydulhydrat:

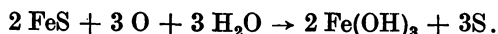


falls letzteres nicht seine Entstehung der Umsetzung:



verdankt (*Walther Feld*).

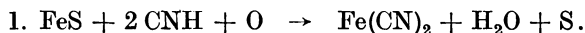
Wenn die Massen allmählich an $\text{Fe}(\text{OH})_3$ arm und dadurch unwirksam geworden sind, werden sie aus dem Gasstrom entfernt und „regeneriert“, d. h. durch Einwirkung des Luftsauerstoffs das Schwefeleisen wieder in Eisenhydroxyd übergeführt.



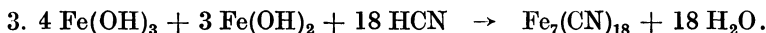
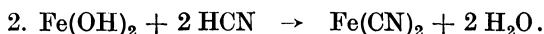
Natürlich ist praktisch der Vorgang nicht so aufzufassen, daß jedesmal das gesamte Eisen die Reaktion mitmacht, es finden sich immer Gemische unverbrauchter neben verbrauchter und regenerierter neben unregenerierter Substanz vor, abgesehen von dem Moment der Inangriffnahme ganz frischer Masse, in der nur $\text{Fe}(\text{OH})_3$ enthalten ist.

Reines Eisenhydroxyd vermag nun Cyanwasserstoffsäure nicht zu binden, da es nur eine sehr schwache Base und andererseits die Blausäure eine sehr

schwache Säure ist. Daher ist auch frische Reinigungsmasse zuerst wenig wirksam. Wenn sie trotzdem mit Erfolg zur Bindung des Cyanwasserstoffs benutzt wird, so beruht dies auf der alsbald durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs des Leuchtgases einsetzenden Bildung von Eisenoxydul und Eisensulfid, welche nun erst die Masse befähigen, Cyan anzunehmen. Diese Umsetzungen zuerst klargelegt zu haben, ist besonders das Verdienst von *Lewis*¹, *Knublauch*², *Leybold*³ und *Walther Feld*⁴. Nach letzterem Forscher findet die von *Leybold* angenommene Bildung von Ferrocyan Eisen aus Schwefeleisen bei Ausschluß von Luft nicht statt, wohl aber bei Anwesenheit derselben.



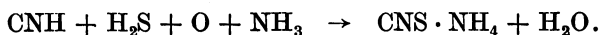
Außerdem dürften sich die folgenden Vorgänge abspielen:



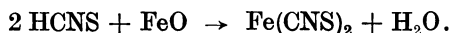
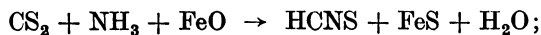
Letztere Gleichung bringt die Tatsache zum Ausdruck, daß Eisenhydroxydul bei Gegenwart von Eisenhydroxyd besonders leicht Cyan aufnimmt unter Bildung von Berlinerblau $[\text{FeCy}_6]_3\text{Fe}_4$.

Da bei allen diesen Umsetzungen tatsächlich niemals die einfachen Eisencyanide FeCy_2 und FeCy_3 entstehen, die überhaupt nicht bekannt sind, sind die Bruttogleichungen 1 und 2 so zu verstehen, daß sich das Eisenoxydulsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure $[\text{FeCy}_6]\text{Fe}_2$ bildet, in welchem ja auch das Verhältnis $\text{Fe} : \text{Cy} = 1 : 2$ besteht.

Die Gase, welche in die trockene Reinigung gelangen, sollen frei von Ammoniak sein. Es bilden sich, nach *Feld*, sonst unter dem Einfluß des im Leuchtgase nie fehlenden Sauerstoffs Rhodansalze



Vielleicht findet diese Rhodanbildung auch durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Ammoniak statt.



Neben dem Raseneisenerz werden zur Gewinnung des Cyans auf trockenem Wege noch künstliche Mischungen verwandt, welche Eisenoxyd zur Grundlage haben.

Es wäre hier zuerst die früher viel verwandte *Lamingsche* Masse zu nennen. Dieselbe wurde erhalten, indem man Sägespäne und gelöschten Kalk mischte, dann mit Eisenvitriol benetzte und einige Zeit an der Luft ausbreitete. Hierbei oxydiert sich das ursprünglich ausgefällte Eisenhydroxydul teilweise zu Hydroxyd.

¹ Journ. of Gaslight.

² Journ. f. Gasbel. 1888, 374.

³ Journ. f. Gasbel. 1890, 33.

⁴ Journ. f. Gasbel. 1902, 933; 1903, 228.

Die Luxmasse, ein beim Aufschließen von Bauxit mit Alkalien zurückbleibendes Nebenprodukt, ist ein alkalihaltiges Eisenoxydhydrat und besitzt eine große Aufnahmefähigkeit für Cyan. Doch wirft man ihr ungenügende Porosität vor, die sich durch Druckverlust des Gases in den Reinigerkästen unangenehm bemerkbar machen kann.

Die früher auch angewandte *Deiksche* Masse wurde durch Rostenlassen von Eisenabfällen gewonnen. Sie wird wohl kaum noch verwandt.

Die Anwendung dieser Reinigungsmassen erfolgt in der Weise, daß dieselben in großen flachen Kästen so ausgebreitet werden, daß sie dem langsam hindurchstreichenden Gase eine möglichst große Oberfläche darbieten.

Mehere derartiger Reinigerkästen werden zu Batterien vereinigt, welche nacheinander gefüllt und geschaltet werden, um nach dem bekannten Gegenstromprinzip — frisches Gas \rightleftharpoons frische Masse — die Reinigung des Gases von den Schwefel- und Cyanverbindungen zu besorgen. Trotz aller rationellen Verbesserungen gelingt es mittelst der trockenen Reinigung nicht, alles Cyan aus dem Gase zu gewinnen, ein Teil bleibt im Gaswasser, ein Teil gelangt in das Gebrauchsgas. Die „Reinigung“ leidet wie die meisten zwischen Gasen und festen Körpern sich vollziehenden Reaktionen an dem Übelstande, daß der feste Körper nicht mit seiner ganzen Masse, sondern nur mit seiner feinsten Oberfläche wirkt. Ist diese mit dem Reaktionsprodukt — nur in Hauchdicke — bedeckt, so hört die Wirksamkeit meistens auf.

Man hat daher verschiedene Verfahren vorgeschlagen, um durch Waschen des Gases mit Lösungen oder Suspensionen das Cyan in vollständiger Weise zu entziehen. Es ist dies die sog.

Nasse Reinigung.

So einfach im Prinzip diese Verfahren erscheinen, so hat es doch lange gedauert, bis alle die kleinen technischen Schwierigkeiten beseitigt wurden, und erst in neuerer Zeit — vor 15 bis 20 Jahren — haben sich einige Verfahren in der Praxis einzubürgern vermocht, unter denen das *Buebsche* am bekanntesten geworden ist.

Der erste, welcher einen diesbezüglichen Vorschlag machte, war *Vernon Harcourt* (1875). Er wollte, noch von der Analogie des trockenen Reinigungsverfahrens ausgehend, die Cyanabsorption durch Suspensionen von Eisenoxydhydrat in wässrigem Ammoniak bewirken¹.

Man überzeugte sich jedoch bald, daß für die Bildung von Ferrocyanverbindungen in wässriger Lösung am besten von vornherein Eisenoxydulverbindungen zu verwenden sind. Es wirken ja auch in den trockenen eisenoxydhaltigen Reinigungsmassen, wie wir oben gesehen haben, nicht die Eisenoxyde als solche auf das Cyan ein, sondern erst, nachdem sie durch den H_2S des Gases zu Oxydulverbindungen reduziert sind.

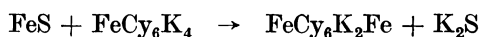
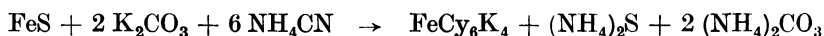
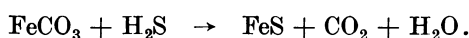
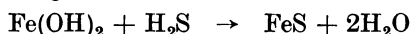
Man suchte nun zuerst die nasse Cyanwäsche nach der Abscheidung des Ammoniaks zu bewirken. Es können ja allerdings dann durch das ausgeschiedene Ammoniak Cyanverluste durch Bildung von Rhodanverbindungen

¹ Journ. f. Gasbel. 1875, 678.

entstehen, doch sind diese nach *Nauß*¹ nicht erheblich, wenn die Abscheidung des Ammoniaks im flotten Betriebe erfolgt und damit dem stets vorhandenem Luftsauerstoff keine Gelegenheit zu längerer Einwirkung gegeben ist.

1886 nahm *Knublauch* ein Patent (D. R. P. 41 930) für die Absorption des Cyans durch wässrige Mischungen von 2 Reihen von Körpern, einmal Alkalien, Ammoniak, Erdalkalien, Magnesia und Carbonate oder Sulfide derselben und andererseits Verbindungen des Eisens, Mangans, Zinks, besonders Oxyde oder Carbonate derselben. Angestrebt wird dabei die Bildung löslicher Cyandoppelsalze, praktisch kommt natürlich nur die Bildung von Ferrocyanosalzen in Betracht. Es läßt sich auch die Absorption so leiten, daß unlösliche Doppelsalze entstehen, z. B. $\text{FeK}_2[\text{FeCy}_6]$. Um die Bildung großer Mengen von Sulfiden oder Carbonaten zu vermeiden, müssen nach *Feld*² die Lösungen von FeSO_4 und Alkalien immer getrennt und frisch zugeführt werden.

Nach *Stavorinus*³ wird die Methode in der Gasanstalt zu Amsterdam angewandt in Form einer Wäsche mit Potaschelösung und Eisencarbonat. Er gibt für die sich dabei abspielenden Vorgänge folgende Reaktionsgleichungen:



Nach *Jorissen* und *Rutten*⁴ wurde auf dem Gaswerk von Haag das *Knublauchsche* Verfahren derart ausgeführt, daß man Eisenvitriollösung mit Soda fällt, wobei eine Verbindung von der ungefähren Zusammensetzung $\text{FeCO}_3 \cdot \text{Fe(OH)}_2$ entsteht. Diese wird suspendiert in einer Pottaschelösung und dient so zum Waschen des Gases. Es finden sich in Lösung FeCy_6K_4 , im Niederschlag etwas FeS, dann $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe} \cdot \text{FeCy}_6$, $\text{K}_2\text{Fe} \cdot \text{FeCy}_6$. Der intermediär als FeS und K_2S gebundene Schwefel wird durch Cyan und Kohlensäure verdrängt und verläßt schließlich die Reinigung zum großen Teil als H_2S .

In England wurden die Verfahren weiter ausgebildet von *Foulis* (engl. P. 9474/1892). Derselbe legt besonderen Wert darauf, das Ammoniak aus dem Gas vorher zu entfernen. — *Lewis*⁵ verwendet als Eisenverbindung das Sulfür, welches er aus einer Eisensalzlösung durch die H_2S -haltigen Abgase der Ammonsulfatherstellung niederschlägt.

¹ Journ. f. Gasbel. 1902, 953.

² Journ. f. Gasbel. 1903, 35.

³ Journ. of Gaslight. 1906, 2238.

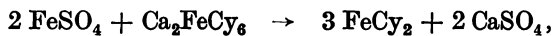
⁴ Journ. f. Gasbel. 1903, 716.

⁵ Mon. industriel 1897, Nr. 26 u. 27.

Diese Verfahren scheinen, mehr oder weniger modifiziert, in England Verbreitung gefunden zu haben.

Auch in Deutschland versuchte man, besonders *Walther Feld*, die nasse Wäsche ohne Ammoniak zu vervollkommen. Er wies darauf hin (D. R. P. 144 210), daß es wesentlich sei, völlig oxydfreie Eisenverbindungen in Kombination mit Alkalien, alkalischen Erden und Magnesia zu verwenden, wenn man darauf ausgeht, lösliche Ferrocyanalze zu erhalten. Es ist daher sowohl die Fällung der Eisenoxydulsalze, als der Betrieb des Wäschers möglichst unter Ausschluß der Luft vorzunehmen. Oder man verwendet Gemische von Fe_2O_3 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$, indem man sie vorher durch H_2S -haltiges, aber cyanfreies Gas reduziert.

Die allzu reichliche Bildung von FeS läßt sich dabei nach demselben Forscher (D. R. P. 178 655) vermeiden, wenn man das frisch zugeführte Eisensalz zuerst mit löslichen Ferrocyanalzen fällt, und auf das Gemisch desselben mit Basen nun erst das Gas einwirken läßt, entsprechend den Umsetzungen:



In den Hamburger Gaswerken wird¹ in Anlehnung an das *Knublauchsche* Verfahren folgende von *Leybold* und *Schmidt* eingeführte Cyangewinnung betrieben:

Nachdem das Ammoniak auf übliche Weise aus dem Leuchtgas abgeschieden ist, wird dieses in einem *Buebschen* Wäscher mit einer Mischung von Eisenvitriol und Kalkmilch gewaschen, welches dem Gasstrom entgegen von Kammer zu Kammer gepumpt wird. Lauge und Schlamm gelangen zunächst in ein Vorratsgefäß und werden von hier durch eine Filterpresse gepreßt. Der Rückstand, bestehend aus Gips und etwas Schwefeleisen, wird abgefahren, die Lauge wird etwas konzentriert, bis auf einen Gehalt von etwa 15 bis 16 Proz. $\text{Fe}_7\text{Cy}_{18}$, und nach dem Blaugehalt verkauft.

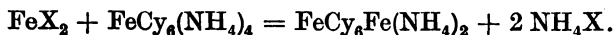
Auf 1000 k Kohle wurden 1,34 bis 1,40 k Berlinerblau gewonnen, bei einem Verbrauch von etwa 2,0 k Kalk und 2,1 k Eisenvitriol.

Wir kommen nun zu einer Gruppe von Verfahren, welche von der Zuführung eines basischen Körpers, wie Soda, Pottasche oder Kalk, absehen und für die Bildung der Ferrocyanverbindungen, die ja (siehe S. 36) nur bei Gegenwart ausgesprochen basischer Körper vor sich geht, das im Rohgas enthaltene Ammoniak heranziehen.

Als einfachste Umsetzung ergibt sich die Bildung von löslichen Ferrocyanammonium



bei Überschuß von Eisenverbindungen wird sich unlösliches Ferrocyan-eisenammonium bilden:



¹ Nach freundlicher Privatmitteilung.

Abgesehen von dem etwas unklaren Verfahren von *Gasch* (franz. P. 201 377) ist das *Rowlandsche* Verfahren (franz. P. 218 215) das erste, welches bewußt Ammoniak und Cyan bei Gegenwart von Eisensalzen unter Bildung von Ferrocyanammonium abscheidet. Er verwendet nur dünne Eisenvitriollösungen und nur in solcher Menge, daß kein Schwefeleisen bestehen bleiben kann. Die Lösung wird dann in passender Weise auf reine Verbindungen verarbeitet. Das *Rowlandsche* Verfahren soll nach *Bertelsmann*¹ auf dem Londoner Gaswerk zu Bekton 1893 mit Erfolg eingeführt worden sein. *Schröder* (franz. P. 281 456) wäscht das ammoniakhaltige Rohgas mit einer Lösung von Eisenchlorür, *Teichmann* (franz. P. 290 265) wieder mit Eisenvitriol, welchen er nach und nach zusetzt, um so schließlich ziemlich konzentrierte Lösungen von Ferrocyanammonium zu erzielen. Daneben will er Zinksalze zum Waschen verwenden. Es soll sich hierbei zunächst das Zinkammoniumcyanid $\text{Zn}(\text{CN})_4(\text{NH}_4)_2$ bilden, welches er mit weiterem Zinksulfat — außerhalb des Gasstromes — zu ZnCy_2 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ umsetzt. Wie er weiter aus dem Cyanzink dann Cyankali herstellen will, ist nicht klar. Es wird dabei immer wieder ein Doppelsalz ZnCy_4K_2 entstehen.

Einen ausgesprochenen Erfolg erzielte *Bueb* dann mit seinem Verfahren (D. R. P. 112 459 vom 16/II. 1898) nicht durch Einführung einer prinzipiell neuen Reaktion, sondern dadurch, daß er in geschickter Weise die Reaktion so leitete, daß ein für die weitere Verarbeitung geeignetes Rohprodukt entstand, daß also den Gasanstalten die Möglichkeit gegeben war, das erhaltene Rohcyan nutzbringend zu verwerten².

Bueb wäscht mit einer konzentrierten Eisenvitriollösung von 18 bis 20° Bé, um stets einen Überschuß von Eisen im Verhältnis zum Ammoniak zu haben und so möglichst ausschließlich das unlösliche Ferrocyanammonium zu erhalten, welches sich leicht auf reine Ferrocyanalze verarbeiten läßt. Das erhaltene Produkt stellt einen dünnflüssigen Schlamm dar, welcher nach *Hand*³ das Cyan gewöhnlich zu etwa $\frac{1}{3}$ in löslicher Form als $\text{FeCy}_6(\text{NH}_4)_4$ und zu $\frac{2}{3}$ in unlöslicher Form $\text{FeCy}_6(\text{NH}_4)_2\text{Fe}$ enthält. Bei sachgemäßer Ausführung des Verfahrens soll jedoch der unlösliche Anteil auch größer sein. *Feld*⁴ wollte $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ lösliches Cyan neben $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ Eisencyanür FeCy_2 und $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ Ferrocyanammonium gefunden haben; nach *Hand* scheint dieser Befund auf eine nicht ganz einwandfreie Analysenmethode zurückzuführen sein. Auch ist bisher reines Eisencyanür so nie erhalten, es enthält stets von dem Alkali oder Ammoniak, aus dessen Lösung es gefällt wird. Der unlösliche Anteil erhält Cyan und Ammoniak ungefähr, aber konstant, im Verhältnis von 2 : 1, was für denselben, wenn man ihn, was er wohl sein dürfte, für eine Leukoverbindung ansieht, zu der Formel $(\text{FeCy}_6)_2(\text{NH}_4)_6\text{Fe}$ führen dürfte⁵.

¹ Die Technologie der Cyanverbindungen. 1906.

² Journ. f. Gasbel. 1899, 469, 508; 1900, 747; 1901, 115; 1903, 81; 1904, 485.

³ Zft. f. angew. Chemie 1905, 1098.

⁴ Journ. f. Gasbel. 1904, 132.

⁵ Ost u. Kirschten, Zft. f. angew. Chemie 1905, 1323.

Wenn man von dieser kleinen, mehr die Interpretation betreffenden Differenz beider Autoren absieht, ist nach *Felds* eingehender Untersuchung der Verlauf der Reaktion etwa folgender:

1. $\text{FeSO}_4 + 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
2. $\text{FeS} + 2 \text{NH}_3 + 2 \text{HCy} \rightarrow \text{FeCy}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S}$,
 $2 \text{FeS} + 6 \text{NH}_3 + 6 \text{HCy} \rightarrow (\text{FeCy}_6)\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 + 2 (\text{NH}_4)_2\text{S}$.
3. $\text{FeCy}_2 + 4 \text{NH}_3 + 4 \text{HCy} \rightarrow (\text{FeCy}_6)(\text{NH}_4)_4$,
 $(\text{FeCy}_6)(\text{NH}_4)_2\text{Fe} + 6 \text{NH}_3 + 6 \text{HCy} \rightarrow 2 \text{FeCy}_6(\text{NH}_4)_4$.

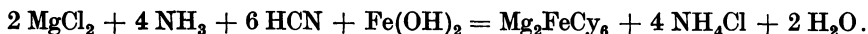
Neben den besprochenen Cyanverbindungen enthält der Cyanschamm der nassen *Buebschen* Reinigung Ammonsulfat, Ammoncarbonat, etwas Schwefelammon und Rhodanammon. Letzteres bildet sich nur bei Anwesenheit von Sauerstoff. Es ist auch deshalb das *Buebsche* Verfahren für Gewinnung des Cyans aus Koksofengasen, die ja stets viel Sauerstoff enthalten, nicht anwendbar, abgesehen davon, daß auch die Menge desselben zu gering ist.

Für die Leuchtgasindustrie hat das Verfahren den doppelten Vorteil, daß es das Cyan fast völlig aus dem Gase zu gewinnen gestattet und andererseits die Gasometer und die Gasuhren, die sonst sehr unter dem Angriffe des Cyans leiden, geschont werden. Außerdem erfolgt eine vollkommenerere Trennung vom Schwefel. Dieser findet sich hinter der Cyanwäsche in der trockenen Reinigungsmasse ohne die Begleitung von Cyan, und diese Reinigungsmassen lassen sich nun ohne Schwierigkeiten auf Schwefelsäure verarbeiten.

Der Platz des Cyanwäschers ist direkt hinter der Teerscheidung. Er wird meist in Form des sog. Standardwäschers gebaut.

Ein Nachteil des Verfahrens liegt für die Gasanstalten darin, daß in dem *Buebschen* Cyanschamm ein Teil des Ammoniaks, wenn auch nicht verloren geht, so doch finanziell schlechter verwertet wird, als wenn es in Form der wässrigen Lösung oder von Ammonsulfat erhalten würde.

Die unerwünschte Bildung von Rhodanverbindungen bei der ammoniakalischen Cyanwäsche kann nach *Feld* (D. R. P. 151 820) verhindert werden, wenn man der absorbierenden Mischung Salze des Magnesiums oder anderer Metalle hinzufügt, deren Oxyde, Carbonate oder Sulfide Ammoniak aus seinen Salzen freimachen

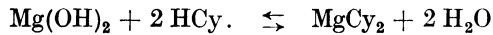


Derselbe Erfinder empfiehlt, im Anschluß an die Gewinnung von SO_2 aus Leuchtgas, die Ferrocyanverbindungen der nassen Reinigung durch Einleiten von schwefliger Säure in unlöslicher Form niederschlagen (D. R. P. 244 487).

Eine praktische Anwendung scheinen diese Vorschläge bisher nicht gefunden zu haben.

Feld hat auch versucht, aus dem Leuchtgas die Cyanverbindungen als solche zu gewinnen unter Umgehung der Bildung von Ferrocyaniden. Den

Ausgangspunkt hierfür bildete die Beobachtung (D. R. P. 141 624), daß in Wasser suspendierte Hydroxyde von Blei, Zink, Mangan und besonders von Aluminium und Magnesium, in der Kälte Cyanwasserstoff unter Bildung von Cyaniden absorbieren, es aber bei Erhitzen unter Rückbildung der Hydroxyde wieder abgeben



Die Trennung vom H_2S geschieht derart, daß das Gas zuerst durch eine erhitzte Suspension von Mg(OH)_2 usw. geleitet wird, welche denselben zurückhält, das Cyan aber durchläßt.

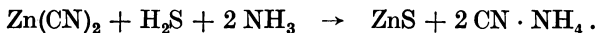
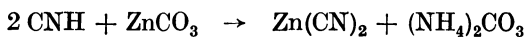
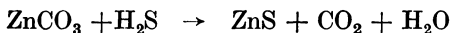
Oder man läßt das Gas durch Lösungen von Alkali-, Erdalkali- oder Magnesiumsalzen bei Gegenwart von so viel Ammoniak absorbieren, daß das Cyan fixiert wird. Es geschieht dies nicht durch das Ammoniak, sondern durch die Base des angewandten Salzes, entsprechend den doppelten Umsetzungen



Eine praktische Anwendung scheinen diese Vorschläge *Felds* auch nicht gefunden zu haben.

Über die Verarbeitung aller dieser sog. Gasreinigungsmassen werden wir in einem späteren Kapitel (S. 214—217) handeln.

Vita (D. R. P. 132 916) schlägt vor, Zinkverbindungen zur Absorption des Cyans und Schwefelwasserstoffs zu benutzen, und zwar in folgender Weise. Minderwertige Galmeisorten werden in Ammoniak gelöst und die zu reinigenden Gase, die noch Ammoniak enthalten sollen, hindurchgeleitet. Es werden als Endprodukte kohlen-saures Ammoniak, Cyanammonium und Schwefelzink erhalten, welch letzteres als Malerfarbe Verwendung finden soll. Verfasser gibt folgendes Reaktionsschema:



Ob das entstandene Schwefelzink rein genug ist, um direkt Verwendung zu finden, erscheint wohl zweifelhaft. Außerdem werden wahrscheinlich Verluste von Zink eintreten durch Bildung des löslichen Doppelsalzes $\text{ZnCy}_4(\text{NH}_4)_2$, welches durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon nicht quantitativ zerlegt wird.

Als Rhodanammon will *Williams*¹ das Cyan aus dem Gase entfernen, indem er es über ausgebrauchte, also Schwefel enthaltende Gasreinigungsmasse streichen läßt, welche durch Brausen regelmäßig angefeuchtet wird. Es bilden sich Ammoniumpolysulfide, durch deren Einwirkung auf Cyan das Rhodan entsteht, welches in Lösung geht und durch Destillation mit Kalk vom Ammoniak befreit wird. Das Rhodan-calcium wird zur Weiterverarbeitung abgegeben.

¹ Journ. of Gaslight. 1912, 31.

Gewinnung von Cyanverbindungen aus Schlempe.

Mit dem Namen Schlempe bezeichnet man im allgemeinen die letzten in Wasser löslichen Rückstände, welche bei der Verarbeitung zuckerhaltiger oder zuckerliefernder Rohstoffe nach Entfernung des Zuckers erhalten werden.

Uns interessiert hier nur die Melasse-Schlempe, welche bei Verarbeitung der Melasse zurückbleibt. Die Zuckerrüben wandern bekanntlich zunächst in die Rohzuckerfabriken, welche aus dem entsprechend gereinigten Rohsaft durch Konzentration krystallisierten Rohzucker abscheiden. Dabei bleibt die Melasse übrig, welche noch Zucker enthält, und daneben die übrigen aus der Rübe gelösten Nichtzuckerstoffe, im wesentlichen anorganische und organische Kalisalze und Pflanzenalbumine. Besonders reichlich sind vertreten Amidosäuren, bzw. deren Salze, in erster Linie Betaïn oder Trimethylglycocol, dann Asparagin, Glutamin, Leucin. Die auf etwa 45° Bé eingedickte Melasse hat einen zwischen 1 bis 2 Proz. schwankenden Gehalt an Stickstoff, meistens 1,4 bis 1,8 Proz. Der noch in der Melasse enthaltene Zucker wird entweder durch chemische Prozesse ausgefällt — meistens durch Strontian — und als solcher verwertet. Die übrigbleibende Schlempe ist die Melasse-Entzuckerungsschlempe. Oder die Melasse wird vergoren, der Zucker geht in Alkohol über und wird abdestilliert, zurück bleibt die Brennerei-Schlempe.

Beide Arten von Schlempe werden auf Cyankalium verarbeitet. Sie enthalten die Nichtzuckerstoffe der Melasse in ziemlich unveränderter Form. Die höchst konzentrierte Schlempe, von etwa 40° Bé, enthält ungefähr 4 Proz. Stickstoff. 100 Melasse geben etwa 33 bis 35 Schlempe von 40° Bé.

Durch Verbrennen der Schlempe — nach vorhergegangener Konzentration — gehen die organischen Kalisalze in kohlen-saures Kali über. Der Stickstoff geht dabei verloren. Es wird trotzdem heute noch ein großer Teil der Melasseschlempe so verarbeitet.

Die Versuche, den Stickstoff hier zu verwerten, reichen bis in die siebziger Jahre des vorigen Jahrhunderts zurück, wo die Destillation der Schlempe nach *Vincent*¹ schon im großen in der Fabrik zu St. Croix (Nordfrankreich) ausgeführt wurde. Es wurde dabei Ammoniak und ein Gemisch verschiedener Methylamine gewonnen. Letztere wurden zur Herstellung von Chlormethyl verwertet. Auch die Bildung von Blausäure beim Leiten der ammoniakalischen Gase durch glühende Retorten wurde damals schon beobachtet (*A.-G. Croix*, D. R. P. 9409). Da jedoch weder für das Chlormethyl noch für das Cyan ein genügendes Bedürfnis vorlag, ging die Fabrik bald ein. Anfang der neunziger Jahre nahm die *Dessauer Zuckerraffinerie*, welche über große Mengen Schlempe aus der Strontian-Entzuckerung verfügte, die Versuche in der Richtung der Gewinnung von Cyanverbindungen wieder auf. Es lag jetzt infolge der Einführung der Cyanidlaugerei durch *McArthur Forest* eine starke Nachfrage nach Cyanverbindungen vor. Durch das D. R. P. 86 913 ließen sich *Reichardt* und *Bueb* das Verfahren schützen zur Gewinnung von Cyanverbindungen, neben Ammoniak und Pottasche durch Vergasen von

¹ Bull. Soc. Chim. 27, 150, 194; 30, 187.

stark eingedickter Schlempe in Retorten und Überhitzen der entstandenen Gase. Die Überhitzung geschah zuerst (D. R. P. 86 913) in unter den Retorten liegenden feuerfesten Kanälen, welche von außen geheizt wurden. Im D. R. P. 113 530 ist ein abgeändertes Verfahren beschrieben, bestehend in der Überhitzung der Schlempegase in getrennten, den bekannten Winderhitzern der Hochöfen nachgebildeten Überhitzern, bestehend aus einem Gitterwerk von Schamottesteinen, welches in großen schmiedeeisernen Zylindern eingeschlossen ist. Die besten Ausbeuten an Cyanverbindungen beim Überhitzen sollen nach den Patenten 255 440 und 259 501 der *Deutschen Gold- und Silber-Scheide-Anstalt* erhalten werden durch Verwendung von feuerfestem Material sauren Charakters für die Überhitzer, sei es in der gewöhnlichen Form, sei es in Form von glatten und undurchlässigen Quarzröhren, die von außen beheizt werden. Von Einfluß ist auch die Beschaffenheit der Oberfläche des Überhitzermaterials, dem die Gasgeschwindigkeit in entsprechender Weise anzupassen ist.

Der bei der Vergasung erhaltene Teer enthält viel Stickstoff. Durch Überhitzen seiner Dämpfe kann noch viel Blausäure gewonnen werden (Chemische Fabrik Schlempe, D. R. P. 181 508).

Statt die ganzen Vergasungsprodukte der Schlempe durch die Überhitzer zu leiten, kann man auch zunächst nach D. R. P. 232 615 der chemischen Fabrik Schlempe die cyanisierbaren Bestandteile von den nichtcyanisierbaren trennen, in dem man die Gase mit den Kondensaten systematisch wäscht. Durch Erhitzen der so erhaltenen Lösungen können dann die cyanisierbaren Bestandteile wieder ausgetrieben und ihre Dämpfe getrennt in die Überhitzer geleitet werden. Es dürften wohl hauptsächlich Ammoniak und Amine sein, die bei diesen Vorgängen als cyanisierbare Bestandteile in Betracht kommen.

Für die Verarbeitung der cyanhaltigen Gase empfiehlt *Bueb* (D. R. P. 104 953), dieselben zuerst durch Schwefelsäure zu leiten, um das Ammoniak zu entfernen und dann in Alkohol zur Absorption der Blausäure zu leiten. Durch Zusatz von Ätzkali fällt dann Cyankalium nieder, welches in Alkohol schwer löslich ist. Im großen scheint diese Methode nicht zur Ausführung gelangt zu sein, vielmehr wurden nach einer Mitteilung von *Bueb*¹ die HCN und NH₃ enthaltenden Gase einfach in Eisenvitriollösung geleitet, wobei unlösliches Ferrocyan Eisenammonium $\text{Fe}(\text{NH}_4)_6 \cdot (\text{FeCy}_6)_2$ ausfällt, ähnlich wie bei der nassen Reinigung des Leuchtgases (S. 156 ff.). Später ging man² wieder dazu über, die Gase zuerst in verdünnte Schwefelsäure zu leiten, wobei sich Ammonsulfat bildet, und dann die freigewordene Blausäure in Kali- oder Natronlauge zur Absorption zu bringen. Die Vergasung der Schlempe erfolgt nach *Ost*³ in Schamotteretorten, die in einem einfachen Ofen mit Gasfeuerung gelagert sind (Fig. 44). Zum Heizen dienen die bei der Vergasung entstehenden permanenten Gase (CO, H, CH₄), welche nach Absorption der

¹ Journ. f. Gasbel. 1899, 469.

² Mitteilung von *Bueb* auf dem Kongreß f. angew. Chemie, Berlin 1903; Zft. f. angew. Chemie 1903, 568.

³ Zft. f. angew. Chemie 1906, 609.

Blausäure und des Ammoniaks in das Ofenhaus zurückkehren. Die Rohgase enthalten außerdem Ammoniak, Methylamine, Methylalkohol, Wasserdampf und höher molekulare, den Teer bildende und viel Stickstoff enthaltende Produkte, aber noch keine Cyanverbindungen. Sie werden in die durch eine Generatorfeuerung auf etwa 1000° geheizten Überhitzer (Fig. 45) geleitet, in welchen nun erst die Bildung des Cyans stattfindet. Dann treten die gereinigten und gekühlten Gase zunächst in Schwefelsäurewäscher, in denen sich Ammonsulfat bildet. Die freiwerdende Blausäure wird dann „in solchen Lösungsmitteln absorbiert, welche bei der weiteren Verarbeitung direkt zum marktfähigen Cyannatrium führen“. Es liegt wohl auf der Hand, daß hier als Lösungsmittel nur Wasser in Frage kommen kann. Die weiter mit Hilfe der Blausäure erhaltene Cyannatriumlösung von etwa 40 bis 50 Proz. KCy (Bueb, l. c.) wird durch konzentrierendes Eindampfen auf festes Cyannatrium verarbeitet, aus welchem schließlich geschmolzene oder brikettierte Handelsware hergestellt wird.

Das Eindampfen der Cyannatriumlösung erfordert, wie Ost bemerkt, wegen der Zersetzlichkeit derselben gewisse Vorsichtsmaßregeln, von denen

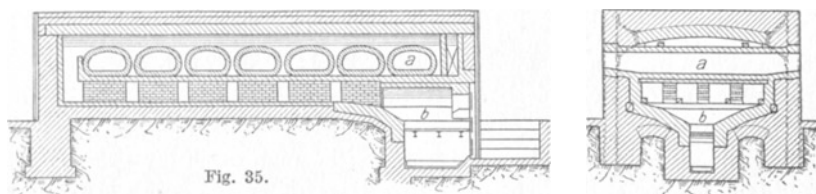


Fig. 35.

die wichtigste Einhaltung möglichst niedriger Temperatur, also möglichst hohen Vakuums sein dürfte. Die Zersetzlichkeit von Cyankalium- und Cyannatriumlösung wird übrigens meistens überschätzt. Wir wissen durch die Untersuchungen *Sulzer-Rieters*¹, daß man Cyankalium oder Cyannatrium mit viel Wasser lange Zeit und bei erhöhtem Druck erhitzen muß, wenn man sie behufs Bildung von Ameisensäure und Ammoniak zersetzen will.

Beistehende Figuren 35 und 36 geben schematische Schnitte der Vergasungs- und Überhitzeröfen. Die Arbeit im letzteren gestaltet sich in der Weise, daß man zunächst in dem Generator *A* Gas erzeugt, es in dem Schacht *B* verbrennt und die Heizgase, nachdem sie den eigentlichen Überhitzer *C* auf die gewünschte Temperatur gebracht, durch *E* ins Freie entweichen läßt. Nachdem nun die Heizung abgestellt ist, führt man die von den Retortenöfen kommenden Rohgase den umgekehrten Weg von *F* durch *D* nach dem Überhitzer *C* und durch *B* nach dem Ausgang *G*.

Die austretenden, überhitzten Gase haben nach Ost etwa folgende Zusammensetzung:

7 Vol.-Proz.	Blausäure	12 Vol.-Proz.	Wasserstoff
7 „	Ammoniak	18 „	Kohlenoxyd
8 „	Kohlenwasserstoffe (meist Methan)	24 „	Kohlensäure
		24 „	Stickstoff.

¹ Zft. f. angew. Chemie 1912, 1270.

Die Bewegung der Gase erfolgt durch Gassauger, wie in Gasanstalten. Wegen der Giftigkeit der in ihnen enthaltenen Blausäure sorgt man dafür, daß in allen Leitungen und Apparaten ein gewisser Unterdruck herrscht, so daß bei etwaigen Undichtigkeiten der Apparatur ein Entweichen der Blausäure nicht stattfinden kann.

Welchen Vorgängen verdankt nun die Blausäure ihre Entstehung bei dem Vergasen der Schlempe? Es ist dies im einzelnen nicht bekannt geworden, doch wird vermutlich die pyrogene Zersetzung der Methylamine, welche beim trockenen Erhitzen von Schlempe entstehen, eine Hauptrolle dabei spielen. Schon *Wurtz*¹ beobachtete die Bildung von Cyanammonium und Blausäure bei Erhitzen von Methylamin mit dem Verlauf:

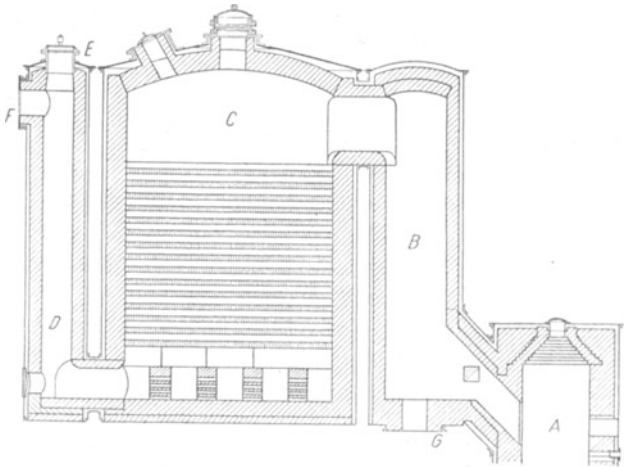
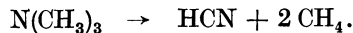


Fig. 36.



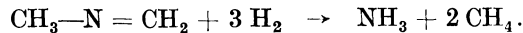
Trimethylamin zerfällt nach *Voerkeivus*² bei Erhitzen auf Rot- bis Weißglut glatt in Methan und Blausäure:



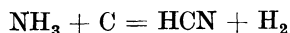
Nach *Romeny*³ soll sich intermediär Metylen-methylamin bilden:



welches dann unter Abgabe eines zweiten Mol. CH_4 Blausäure gibt, bei Gegenwart von Wasserstoff aber in Ammoniak und Methan zerfällt



Im Sinne dieser Gleichungen dürfte wohl auch das Trimethylamin, welches in den Destillationsprodukten der Schlempe enthalten ist, bei dem Überhitzen der Schlempegase zerfallen. Daneben kommt vielleicht noch die Einwirkung von Ammoniak auf Kohlenstoff



¹ Ann. chim. phys. (3) 30, 451.

² Chem.-Ztg. 1909, 1025.

³ Berl. Ber. 11, 835.

in Frage, welche, wie wir später sehen, auch sonst für die Fabrikation von Cyaniden versuchsweise herangezogen ist.

Das *Reichardt-Buebsche* Verfahren wird in Deutschland und Österreich von der *Gesellschaft Schlempe* in den Fabriken zu Dessau, Taucha und Kolin in großartigem Maßstabe betrieben und dürfte jetzt wohl das am besten rentierende Verfahren zur Herstellung von Cyaniden sein.

Es fällt dabei sehr ins Gewicht die Gewinnung von Schlempekohle, welche nach dem Vergasen der Schlempe in den Retorten zurückbleibt, vergleichbar dem bei der Leuchtgasfabrikation als Nebenprodukt gewonnenen Koks. Die Schlempevergaser haben billige Rohprodukte — Schlempe, Schwefelsäure und Natronlauge — und wertvolle Nebenprodukte — Ammonsulfat, Schlempekohle und Heizgas.

Ebenfalls aus Schlempe, aber auf einem Umwege stellt die *Société de Récupération „Procédé Effront“* Cyanverbindungen her. Die Gesellschaft läßt Schlempe nach ihrem Verfahren (D. R. P. 215 531) in alkalischem Medium unter Zusatz von Aluminiumsalzen vergären, wobei die Amidosäuren gespalten werden in Fettsäuren und Ammoniak oder Amine. Letztere dienen dann zur Herstellung von Cyaniden. Der Verfahren wird in Nesle (Nordfrankreich) ausgeübt.

*Camille Matignon*¹ hat kürzlich einige nähere Angaben gemacht. *Effront* fand nach ihm, daß in der Bierhefe und in der Gartenerde Bakterien enthalten sind, die in alkalischer Umgebung imstande sind, Asparagin und Glutamin, Glutaminsäure und Betain unter Bildung von Ammoniak, bzw. Trimethylamin zu zersetzen, während die Reste der Moleküle in die entsprechenden Fettsäuren übergehen. Das Verfahren wurde zunächst auf Weintreber angewandt. Es zeigte sich dabei, daß stets mehr Fettsäuren sich bilden, als den vorhandenen Amidosäuren entspricht, da auch die Kohlenhydrate sich an der Reaktion beteiligen. Es bildet sich außerdem Wasserstoff, Kohlensäure und Methan. Die Zersetzung der Glykokolls verläuft nach der Gleichung:



In dem Werk zu Nesle werden nach *Matignon* Mellassetreber verarbeitet. Dieselben gelangen aus der Destillationskolonne in Behälter von 900 hl Fassungsraum, wo sie auf 40 bis 45° abgekühlt werden. Die saure Flüssigkeit wird mit Kalk oder roher Pottasche neutralisiert und so viel Ätzkali, daß die Flüssigkeit eine Alkalinität, entsprechend 15 bis 20 cc n-Lauge, besitzt, dann werden die Nährsalze zugegeben und ein Bindemittel, nämlich auf jedes Hektoliter etwa 50 bis 200 g Tonerdesulfat und 10 bis 50 g Phosphat, Mangan- und Magnesiumchlorid. Hierauf impft man mit einer Buttersäurekultur, die nach und nach an immer konzentriertere Weinrückstände gewöhnt ist. Die Gärung dauert durchschnittlich 3 Tage. Die vergorene Flüssigkeit enthält nach *Matignon* Ammoniak, Trimethylamin, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Glycerin, Weinsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure und die entsprechenden Kalisalze. In Nesle erhält man auf je 1 hl Al-

¹ Chem.-Ztg. 1914, 386.

kohol im Durchschnitt 30 k Ammonium- und Trimethylaminsulfat, 30 k organische Fettsäuren, 4 k Bernsteinsäure, 2, 5 k Apfelsäure, Citronensäure und Weinsäure, 2 bis 4 k Glycerin und 30 k Kaliumsulfat. Ammoniak und Trimethylamin lassen sich leicht trennen, da letzteres eine viel schwächere Base ist. Das Trimethylamin führt *Effront* nach der Reaktion von *Wurtz* (S. 165) in Blausäure und Methan über, indem er es durch ein auf 1000° gehaltenes Rohr streichen läßt. Die Säure wird in Natronlauge aufgefangen, das Methan gelangt in einen Gasometer und wird anderweitig verwertet. Die Ausbeute beträgt nach *Matignon* 98 Proz., und es werden auf die 1 hl Alkohol entsprechende Menge Schlempe 5,5 k Cyannatrium gewonnen.

Das *Effronts*che Verfahren hat demnach vor dem *Bueb-Reichards*chen theoretisch den großen Vorzug, daß die organischen Substanzen nicht einfach durch die brutale trockene Destillation zerstört werden, sondern neben Ammoniak und Trimethylamin, bzw. Cyannatrium noch große Mengen organischer Säuren liefern. Allerdings werden andererseits die Kalisalze als Sulfate gewonnen, während *Bueb-Reichardt* dieselben in Form der wertvolleren Carbonate erhalten. Es dürfte dem Verfahren trotzdem noch eine große Zukunft zu prophezeien sein.

Im ganzen werden aus Schlempe jährlich jetzt ungefähr 9000 t Cyannatrium erzeugt. Es ist das wichtigste Verfahren nächst dem Natriumverfahren (siehe S. 177).

Von sonstigen technischen Materialien ist zur Cyandarstellung noch der Seeschlick vorgeschlagen, der nach *Knublauch* (D. R. P. 139 859) bei Erhitzen für sich oder gemischt mit kohlehaltigem Material cyanhaltige Gase liefern soll.

Auch die bei der Weinbereitung hinterbleibenden Rückstände sollen nach einem französischen Patent der *Deutschen Gold- und Silber-Scheide-Anstalt* zur Gewinnung von Cyanverbindungen herangezogen werden.

Es liegt auf der Hand, daß viele tierische und pflanzliche Abfälle bei der trockenen Destillation mit oder ohne Beihilfe von basischen Körpern ammoniak- und methylaminhaltige Gase von ähnlicher Zusammensetzung geben werden wie bei der Entgasung von Schlempe. Aussicht auf Erfolg wird die Verarbeitung derartiger Abfälle nur haben, wenn sie ohne große Transportkosten an einer Stelle in genügender Menge zur Verfügung stehen und der Verkohlungsrückstand wertvoll genug ist, um die Kosten des Rohmaterials zum Teil zu decken.

2. Umsetzung einfacher Stickstoffverbindungen.

Cyanverbindungen aus Ammoniak.

Als man anfing, an die synthetische Herstellung von Cyaniden zu denken, lag es nahe, da der elementare Stickstoff wegen seiner Reaktionsträgheit abschreckte, die einfachste Stickstoffverbindung, das Ammoniak, zunächst heranzuziehen. Es war bekannt, daß der Cyanrest leicht in Ammoniak übergeht, also war anzunehmen, daß auch Ammoniak unter geeigneten Bedingungen wieder Cyan geben werde.

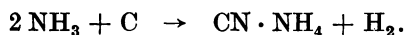
Es war jedoch eine gefährliche Klippe dabei zu umschiffen: die Zersetzlichkeit des Ammoniaks bei höheren Temperaturen. Die Bildung der Cy_{an} -gruppe ist ein stark endothermischer Vorgang, es bedarf also großer Wärmezufuhr, Ammoniak fängt aber bereits bei 500° an, in seine Elemente zu zerfallen, bei 1000° ist der größte Teil zersetzt, nach *Haber*¹ 999,76 Moleküle von 1000.

Man mußte daher suchen, entweder solche Cyanderivate herzustellen, deren Bildung weniger Wärmezufuhr erforderte, oder von solchen Ammoniakverbindungen ausgehen, die bei höherer Temperatur weniger rasch zerfielen.

Beide Wege haben zu erfolgreichen Industrien geführt. Der erstere führte zur Herstellung von Cyankali mit dem Umweg über Rhodanverbindungen durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Ammoniak, nach dem *Raschen-Prozeß* der *United Alkali Comp.* und dem Verfahren der *British Cyanides Comp.* auf dem zweiten Weg der intermediären Bildung mehr oder weniger scharf definierter, haltbarer Derivate des Ammoniaks gelangte man zu der Fabrikation von Cyaniden aus Ammoniak, Pottasche und Kohle nach *Siepermann* und nach *Beilby*, ausgeführt von der *Straßfurter Chemischen Fabrik vorm. Vorster & Grüneberg* und früher der *Cassel Gold Extracting Comp.*, und zu der Darstellung aus Alkalimetall, Ammoniak und Kohle von *Castner* und von der *Deutschen Gold- und Silber-Scheide-Anstalt* in Frankfurt a. M. mit der intermediären Bildung von Natriumamid und Natriumcyanamid.

Einwirkung von Ammoniak und anderen flüchtigen Stickstoffverbindungen auf Kohle und Kohlenstoffverbindungen; Bildung von Blausäure.

Als erste beobachteten *Clouet*² und *Langlois* die Bildung von Blausäure, bzw. Ammoniumcyanid bei Überleiten von Ammoniak über stark glühende Kohle gemäß der Gleichung



Nach *Kuhlmann*³ soll sich dabei auch Methan bilden, was an sich nicht sehr wahrscheinlich ist und auch von anderen Forschern⁴ bestritten wird. Außerdem wurde diese Reaktion noch studiert von *Lance*⁵ und *Voerkeilius*⁶.

Die Resultate sind nicht ganz übereinstimmend. Es tritt jedenfalls eine teilweise Zersetzung des Ammoniaks dabei ein zu Stickstoff und Wasserstoff. Verdünnen mit anderen Gasen, wie Leuchtgas oder Kohlenoxyd erhöht, ohne daß diese Gase direkt an der Cyanbildung teilnehmen, die Ausbeute dadurch, daß sie den Zerfall des Ammoniaks verhindern. Höher molekulare Gase,

¹ Zft. f. anorg. Chemie **43**, 111.

² Ann. chim. phys. **11**, 30.

³ Liebig's Ann. **38**, 62.

⁴ *Weltzien*, Liebig's Ann. **132**, 244; *Bergmann*, Journ. f. Gasbel. 1896, 117.

⁵ Compt. rend. **124**, 819.

⁶ Chem.-Ztg. 1909, 1025.

welche beim Erhitzen unter Abscheidung von Kohlenstoff zerfallen, erhöhen die Ausbeute nicht. Dieser gewissermaßen naszierende Kohlenstoff ist ohne Einwirkung. Die beste Temperatur ist 1000 bis 1100°.

Die Gegenwart von Eisen oder Verbindungen desselben ist zu vermeiden, da dasselbe bei der hohen Temperatur die Blausäure unter Abscheidung von Kohlenstoff zersetzt.

Das älteste Patent dieser Gruppe scheint dasjenige von *Schulte & Sapp* (D. R. P. 75 883) zu sein, gekennzeichnet durch das Überleiten von Ammoniak und Kohlenwasserstoffen über Holzkohle in einem recht bemerkenswerten Ofen. Derselbe besteht (Fig. 37) aus einem mit Schamotttemperwerk ausgefüllten zylindrischen Turm *A* mit einem zentralen rechteckigen Schacht *D*, welcher mit Holzkohle gefüllt wird. In *G* werden Heizgase eingeführt und ziehen von dem Verbrennungsraum *F* durch gemauerte Kanäle nach *E*, von da um den zentralen Schacht herum nach *E*, und durch die andere Hälfte der Kanäle nach *F*, und entweichen durch *H*. Während dieser Heizperiode sind die Schieber *K*, *L* und *M* geschlossen. Ist der Apparat genügend heiß, so werden *G* und *M* geschlossen und *L* und *K* geöffnet, und man läßt nun durch *J* das Cyanbildungsgemisch eintreten. Die Gase gehen umgekehrt wie die Heizgase von *F* nach *E* dann nach *E* und *F* und treten nun, gehörig vorgewärmt durch *L* in den zentralen mit nur glühender Holzkohle gefüllten Schacht *D*, in welchem sie hochsteigen. Die cyanisierten Gase verlassen den Apparat bei *R* und gelangen in eine Reihe von Absorptionsapparaten. Die verbrauchte Holzkohle kann durch *M* entleert werden.

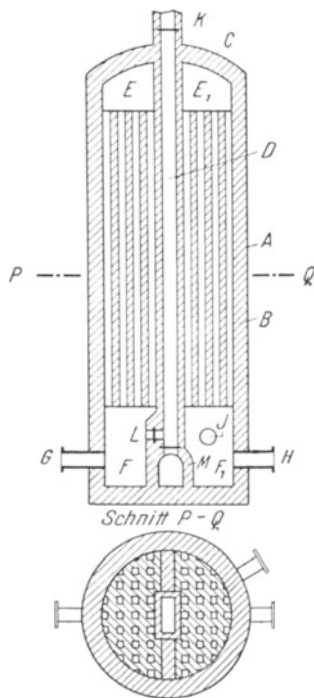
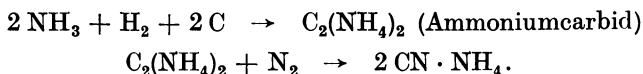


Fig. 37.

Lance und *Bourgade* (D. R. P. 100 775; [1897], franz. P 265 932) leiten Gemische von Ammoniak, Wasserstoff und Stickstoff, oder Kohlenwasserstoffen, wie Acetylen, Äthylen, Methan, auch Wassergas, Generatorgas oder selbst Verbrennungsgase über glühende Kohle bei 1000 bis 1100°. Es soll sich dann nicht nur das Ammoniak, sondern auch der Stickstoff am Aufbau des Cyans beteiligen nach folgender Reaktion

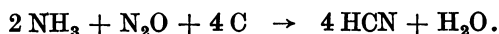


Die Gleichung läßt an Eleganz nichts zu wünschen übrig. Von einer praktischen Ausführung des Verfahrens hat man nichts gehört, obwohl bei den angeblich guten Ausbeuten, bei den damaligen Preisen besonders, ein gutes Geschäft damit zu machen gewesen sein müßte. Nach einer Veröffent-

lichung desselben Autors werden bei Anwendung eines Gasgemenges mit 26 Proz. NH_3 bis zu zu 90 Proz. des letzteren in Blausäure verwandelt¹.

Bei bedeutend höheren Temperaturen arbeitet *Mactear* (amer. P 654 466; franz. P. 292 639, 1900). Er erhitzt Holzkohle im elektrischen Widerstandsofen auf 1800 bis 2000° und leitet dann ein Gemisch von Kohlenoxyd und Ammoniak darüber. Da er statt der Holzkohle auch andere Kontaktsubstanzen verwenden will, soll sich das CO offenbar an der Reaktion beteiligen. Das dabei entbundene Wasser dürfte bei der hohen Temperatur einen großen Teil der gebildeten Blausäure wieder zerstören.

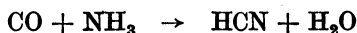
Nach dem D. R. P. 132 999 von *Röder & Grünwald* soll Ammoniak, mit Stickoxydul gemischt, über Holzkohle bei Rotglut geleitet werden. Dabei bildet sich ausschließlich Blausäure, aber kein Cyanammonium:



Woltereck (D. R. P. 169 032) leitet Ammoniak in einen mit Holzkohle gespeisten Generator, und zwar oberhalb der heißesten Zone, so daß dort gebildetes Wasser durch die glühende Kohle zersetzt wird und CO_2 zu CO reduziert wird. Um diese Temperaturen zu erhalten, werden am besten sowohl die Unterluft als das eingeführte Ammoniak vorgewärmt. Es sollen so 90 Proz. des angewandten Ammoniaks cyanisiert werden.

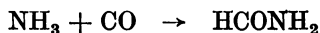
Man versuchte dann auch die Ausbeute dadurch zu erhöhen, daß man diese Reaktionen bei Gegenwart von Katalysatoren vor sich gehen ließ, die ja in manchen anderen Industrien so hervorragende Dienste geleistet haben.

Auch hatte schon *Kuhlmann*² gezeigt, daß die Reaktion

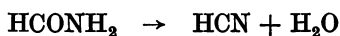


durch Katalysatoren, besonders Platinschwamm, befördert werde.

De Lambilly (franz. P. 232 697 [1893]) läßt die Reaktion bei Gegenwart poröser Körper in zwei verschiedenen Phasen sich vollziehen. Zuerst soll bei 40 bis 150° die Reaktion



eintreten, der sich dann bei 210° und darüber die zweite:



anschließt.

Besemfelder (D. R. P. 120 264 und 122 144) arbeitet gleichfalls mit Kontaktsubstanzen. Dabei entfernt er zuerst den schädlichen Wasserdampf dadurch, daß er die Gase in Rieseltürmen stark alkalischen Flüssigkeiten entgegenführt.

Auch *Woltereck* (D. R. P. 151 130) legt Wert darauf, daß das von ihm empfohlene Gemisch von Ammoniak und Kohlenwasserstoffen völlig trocken sei. Als Kontaktsubstanz verwendet er platinieren Bimsstein. Je höher

¹ Compt. rend. 124, 198.

² Liebigs Ann. 38, 62.

molekular die Kohlenwasserstoffe sind, um so höher muß man erhitzen. Wasserstoff soll stets im Überschuß vorhanden sein.

Neuerdings hat *Beindl* das Verfahren wieder aufgegriffen (D. R. P. 216 264 und 254 068). Sein Verfahren besteht im Überleiten von Ammoniak und anderen flüchtigen stickstoffhaltigen Verbindungen, gemischt mit Kohlenwasserstoffen, in gut trockenem Zustande über Kontaktkörper in Drahtnetzform, bestehend aus Au, Ag, Ir, Fe, Cr u. a. m. Eisenoxydverbindungen sollen besonders wirksam sein und ein Arbeiten bei schon relativ niedriger Temperatur gestatten.

Eine spezielle Form der Überführung von flüchtigen Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen in Blausäure ist auch in dem bereits (S. 162) erwähnten Verfahren von *Ortlieb* und *Müller* der *Aktiengesellschaft Croix* (D. R. P. 9409), bestehend in dem Überhitzen von Trimethylamindämpfen, gegeben. Das Charakteristische ist hier, daß Stickstoff und Kohlenstoff schon vorher miteinander verbunden sind. Es findet Abspaltung



von Blausäure statt, und daneben bildet sich bei dem Trimethylamin 2 Mol. Methan, bei dem Monomethylamin 2 Mol. Wasserstoff.

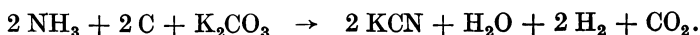
Ebenso fällt in diese Kategorie auch das Verfahren der *Société de Récupération* „*Procédé Effront*“ und seinem wesentlichen Reaktionsverlauf nach auch das *Bueb-Reichardtsche* Verfahren der Gewinnung von Cyansalzen aus Schlempe.

So einfach und so interessant diese Verfahren erscheinen, eine praktische Anwendung haben sie mit Ausnahme der letztgenannten bisher nicht gefunden. Offenbar müssen die Ausbeuten doch nicht genügend sein, der Preis der Rohprodukte würde kein Hindernis sein.

Erfolgreicher waren die Verfahren, welche unter Anwendung basischer Substanzen bei Gegenwart von Kohlenstoff, das Ammoniak in Cyanverbindungen überzuführen suchen.

Einwirkung von Ammoniak auf Gemische von Alkalien oder Erdalkalien mit Kohle.

Die älteste Beobachtung über die Bildung von Cyan aus Ammoniak, Kohle und anorganischen Basen machte *Scheele*¹ im Jahre 1782, als er durch Glühen eines Gemenges von Salmiak mit Pottasche und Kohle Cyankalium erhielt. Auch bemerkte er schon, daß ein inniges Gemenge von Pottasche und Kohle die beste Wirkung habe, und stellte ein solches her durch Verkohlen von Weinstein. Ebenso wird Cyankali erhalten durch Überleiten von Ammoniak-Gas über ein Gemenge von Kaliumcarbonat und Kohle, was in den Lehrbüchern durch die Gleichung ausgedrückt wird:



¹ Opusc. 2, 148.

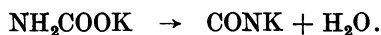
Die Umsetzung verläuft wohl nicht so einfach. Über ihren Mechanismus sind die Akten noch nicht geschlossen. So viel scheint nach allem sicher zu sein, daß die Bildung von Kaliumcyanat vorhergeht.



Wenigstens beobachtete *Siepermann* (D. R. P. 38 012) die Bildung von Cyanat, wenn er Pottasche, mit Bariumcarbonat gemischt, in einer Ammoniakatmosphäre auf schwache Rotglut erhitzte. Nach Untersuchungen *Pflegers*¹ soll zuerst Bildung von carbaminsaurem Kali stattfinden.



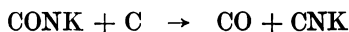
welches dann in bekannter Weise in Cyanat und Wasser zerfällt.



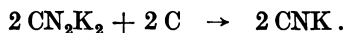
Wir hätten dann gewissermaßen den analogen Verlauf wie bei der von *Geuther* und *Beilstein*² und *Drechsel*³ beschriebenen Bildungsweise von Cyanat aus Natriumamid und Kohlensäure,



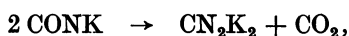
Auch die schließliche Bildung von Cyankalium aus dem Cyanat, die frühere Forscher und auch *Siepermann* als einfache Reduktion auffaßten:



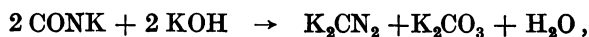
würde dann nach den Ergebnissen der *Drechselschen* und *Pflegerschen* Forschungen so aufzufassen sein, daß sich intermediär Dikaliumcyanamid bildet, welches dann durch die Kohle in Cyankalium übergeht



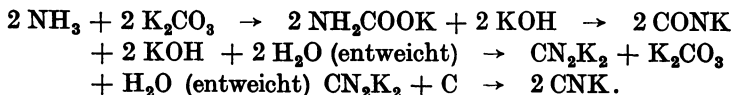
Nach *Pfleger*⁴ zersetzt sich cyansaures Kalium auch bei Abwesenheit von Kohle unter Bildung von Cyanid, wofür er folgende Gleichungen gibt:



Wenn wir uns erinnern, daß nach *Drechsel*⁵ Kaliumcyanat und Ätzkali sich in folgender Weise umsetzen:



Dann dürfte es vielleicht einfacher sein, den ganzen Reaktionsverlauf folgendermaßen aufzufassen:



¹ Mitgeteilt von *Rößler*, Zft. f. angew. Chemie 1903, 592.

² Liebigs Ann. 108, 93.

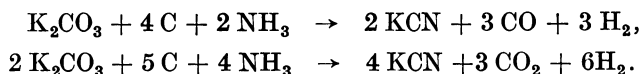
³ Journ. f. prakt. Chemie (2) 16, 201.

⁴ *Rößlers* Vortrag auf dem Intern. Kongreß f. angew. Chemie, Bericht Bd. I, S. 644.

⁵ Journ. f. prakt. Chemie (2) 21, 77.

Bei diesem Reaktionsgange findet ziemlich erhebliche Wasserabspaltung statt, und es kann wunderbar erscheinen, daß Substanzen wie Cyankalium und Kaliumcyanat, die bei höherer Temperatur gegen Wasser so empfindlich sind, hierbei nicht völlig zerstört werden. Man darf aber nicht vergessen, daß im praktischen Betriebe immer ein mehr oder wenig großer Überschuß von Kohle vorhanden ist, welcher den Wasserdampf bei der hohen Temperatur unter Bildung von Wasserstoff und Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd zerlegt.

Praktisch, von aller Theorie absehend, kann man das Endergebnis dieser Darstellungsweise in den beiden, nach der Temperatur in verschiedenem Verhältnis nebeneinanderherlaufenden Reaktionen zusammenfassen:



Es mag hier erwähnt werden, daß bei diesem Prozeß die Pottasche durch Soda nicht ersetzt werden kann. Erfahrungsgemäß verläuft dann die Cyanisierung erst bei höherer Temperatur und gibt schlechte Ausbeuten. Dagegen hat man Bariumcarbonat mit Erfolg angewandt.

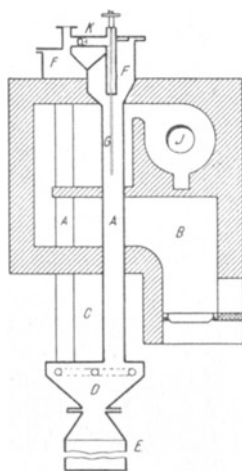


Fig. 38.

Die Herstellung von Cyankalium durch Einwirkung von Ammoniakgas auf glühende mit Alkali getränkte Holzkohle wird noch heute von von der *Staßfurter Chemischen Fabrik vorm. Vorster & Grüneberg* ausgeübt (Privatmitteilung der Firma) auf Grund des Patents von *Siepermann* (D. R. P. 38 012 und von *Siepermann, Grüneberg* und

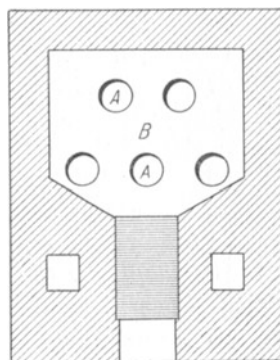


Fig. 39.

Flemming (D. R. P. 51 562). Letzteres gibt eine genauere Beschreibung des Ofens und des Betriebsganges.

Obgleich der gezeichnete Ofen (Fig. 38 u. 39) nur als Schema aufzufassen ist, möge an Hand desselben das Verfahren erklärt werden. Der Ofen enthält eine Reihe senkrechter Retorten *A*, welche derart eingemauert sind, daß das Feuer zuerst den mittleren und dann den oberen Teil bestreicht, während der untere Teil aus dem Ofen herausragt. Das Pottasche-Kohlegemisch wird erhalten durch Tränken von Holzkohle mit Pottaschelösung und nachheriges Trocknen. Es enthält deswegen offenbar einen großen Überschuß an Kohle, der aber nötig ist, um der Masse eine genügende Porosität zu wahren und ein Zusammenschmelzen der Salze zu verhindern. Es ist das ein wesentliches Merkmal des *Siepermannschen* Verfahrens.

Die Beschickung erfolgt durch die verschließbaren Trichter *F*, durch welche Gasabzugsrohre bis fast zu der unteren Öffnung gehen. Unten fällt

cyanisierte Masse in einen gemeinsamen Sammelkanal, aus welchem sie entweder kontinuierlich durch ein Band ohne Ende oder zeitweise entfernt werden kann, natürlich in gasdichter Weise. Die Masse bewegt sich also während des Ganges langsam von oben nach unten dem Gesetz der Schwere gehorchend.

Die Einführung des Ammoniaks erfolgt durch das Rohr *F*, an der Grenze zwischen Hell- und Dunkelrotglut. Es steigt in dem weniger heißen Teile der Retorte auf, um oben mit den übrigen sich bildenden Gasen zu entweichen. Es wird so verhindert, daß das Ammoniak in die heißeste Zone gerät, wo es zum großen Teil zersetzt werden würde, ehe es zur Einwirkung gelangt. So bildet sich also in der oberen, weniger heißen Zone zunächst das cyansaure Kalium. Bei dem Eintritt der Masse in die mittlere heißeste Zone findet nun die Umwandlung des Cyanats in Cyankalium statt, welches dann in dem untersten kalten Teile in der Gasatmosphäre allmählich erkaltet, ehe es ins Freie und in Berührung mit dem Luftsauerstoff gelangt. Das zu verarbeitende Material wird in einer drehbaren Trommel *I* vorgetrocknet, welche von den abziehenden Feuergasen umspült wird, während sie im inneren von den ebenfalls noch heißen, in den Retorten entwickelten Gasen durchzogen wird. Es ist eine wohldurchdachte Apparatur mit Anwendung des Gegenstromprinzips.

In dem D. R. P. 126 441 der *Staßfurter Chemischen Fabrik* wird gezeigt, daß es vorteilhaft ist, die mit der Alkalilauge getränkte Kohle unter Luftabschluß zu trocknen, da sie sonst mit großer Begierde Sauerstoff aufnimmt, was nachher bei der Cyanisierung die Ausbeute erheblich herabdrückt.

Über die Aufarbeitung des Rohgemisches von Cyankalium und Kohle werden wir später im Zusammenhange mit den übrigen Raffinationsverfahren, welche für Cyankalium und Cyannatrium vorgeschlagen sind, handeln.

Die *Staßfurter Chemische Fabrik* hat mit ihrem Verfahren nichts prinzipiell Neues geschaffen, die Entstehung von Cyankalium aus Ammoniak, Pottasche und Kohle bei hoher Temperatur war bekannt. Der Wert des Verfahrens beruht darauf, daß der chemische Vorgang in einfacher Weise in seine einzelnen Stadien zerlegt wird und die Arbeitsweise denselben geschickt angepaßt wird.

So ist das Verfahren bis heute lebensfähig geblieben und nimmt mit seiner Jahresproduktion von etwa 500—1000 t noch einen erheblichen Anteil an der Weltproduktion.

Einen etwas anderen Weg schlug der Engländer *Beilby* ein. Sein Verfahren ist niedergelegt in dem D. R. P. 74 554, dem engl. P. 4820/1891 und dem franz. P. 219 156.

Während *Siepermann* Wert darauf legt, das Reaktionsgemisch möglichst porös zu erhalten, damit es von dem Ammoniakgas gut durchdrungen werden kann, verwendet *Beilby* Gemenge von solcher Zusammensetzung, daß sie bei der Reaktionstemperatur stets im geschmolzenen, tropfbar-flüssigen Zustand sind. Er nimmt deswegen einen bedeutend geringeren Prozentsatz an Kohle, nur etwa 30 bis 40 Proz. von dem angewandten kohlensauren Kali, außerdem setzt er dem Gemisch von vornherein Cyankalium zu, damit es

schon bei niederer Temperatur schmilzt. Nun wird Ammoniak über die Masse geleitet und in dem Maße, als sich Cyankalium bildet, von dem Alkali-Kohlen-gemisch weiter zugegeben, so daß die Masse in dem Anfangsstadium ungefähr folgende Zusammensetzung hat:

Feingepulverte Kohle . .	20 bis 25 Proz.
Pottasche	55 „ 60 „
Cyankali	20 „

Die Ausführung des Verfahrens erfolgt in einem zylindrischen, stehenden Ofen (Fig. 40), der von einer offenen Feuerung *BC* aus geheizt wird. Die Aufgabe des Materials erfolgt in dem verschließbaren Fülltrichter *P*, von da gelangt dasselbe zunächst in den Verteilungsraum *O*, wo es vorgewärmt wird, und fällt von da in das eigentliche, angeblich gußeiserne, wohl vielmehr guß-stählerne Schmelzgefäß *E*. Dieses hat unten bei *D* die Zuführung des Ammoniakgases, oben bei *K* die Abführung der Reaktions-gase. Das Schmelzgefäß wird zentral durchzogen von einer sich drehenden, vertikalen Welle *L*, auf welcher in gewissen Abständen Siebscheiben aufsitzen. Das eingeführte Pottasche-Kohlegemisch kommt in dem oberen Teile des Gefäßes *E* zum Schmelzen und tropft nun langsam von Sieb zu Sieb, auf diesem Wege dem von unten einströmenden Ammoniak entgegengeführt. Das Festbrennen der Mischung wird durch versetzt angeordnete Abstreicher *N* verhindert. An der Basis befinden sich Abstichöffnungen *a*.

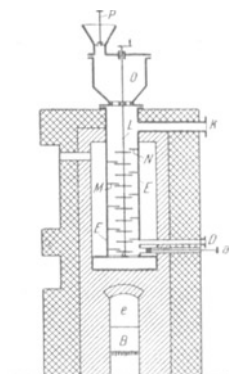


Fig. 40.

Der Vorteil des Verfahrens soll darin bestehen, daß direkt geschmolzenes Cyankalium erhalten wird, welches nur von der Kohle abfiltriert zu werden braucht. Es fiel also die Operation des Auslaugens und Eindampfens weg. Man soll so nach Angaben *Beilbys* Produkte erhalten von 70 Proz. KCy. Wie daraus 100 proz. Handelsware hergestellt wird, sagt *Beilby* nicht. Möglicherweise verwendet er Mischungen von Pottasche und Soda, so daß schließlich eine Mischung von KCy und NaCy vorliegt, deren Titer bei gleichem Cyanisationsgrade natürlich höher ist.

Das Verfahren wurde seit dem Anfang der neunziger Jahre von der *Cassel Gold Extracting Comp.* in Glasgow in großem Maßstabe ausgeführt. Nach Angabe von *Beilby* wurde 1899 die Hälfte (?) der damaligen europäischen Produktion an Cyankali nach seinem Verfahren gewonnen, also wohl annähernd 2000 t¹. Seitdem hat das *Beilbysche* Verfahren im Kampfe mit den neueren Verfahren die Waffen strecken müssen und wird heute nicht mehr ausgeübt.

Eine Abänderung des *Beilbyschen* Verfahrens bietet das D. R. P. 88 115 von *Pfleger*. Derselbe läßt ein Gemenge von Pottasche mit wenig Kohle bei 900° schmelzen, leitet Ammoniak ein und gibt nun erst durch Einblasen

¹ Mitteilung *Beilbys* auf dem III. Intern. Kongreß f. angew. Chemie, Berlin 1903, Bericht Bd. I, S. 629.

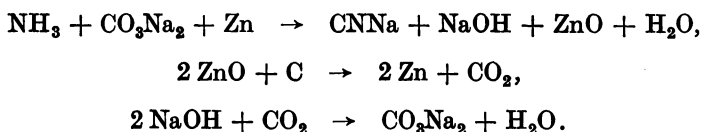
allmählich mehr Kohle hinzu, so daß die Schmelze stets flüssig bleibt und schließlich nur filtriert zu werden braucht.

Außer den beiden zu wirklicher Bedeutung gelangten Verfahren von *Siepermann* und von *Beilby* sind besonders in den neunziger Jahren, wo nach Einführung der Cyanidlaugerei in Transvaal eine wahre Hochflut von Cyanerfindungen einsetzte, noch eine ganze Reihe mehr oder weniger origineller Patente auf Herstellung von Cyaniden aus Ammoniak, Alkalien und Kohle genommen, von denen einige der interessantesten erwähnt sein mögen.

Lambilly deht in dem D. R. P. 69 316 — franz. P. 223 868 — sein Verfahren (D. R. P. 63 722) zur Gewinnung von Cyaniden mit Hilfe atmosphärischen Stickstoffs, von dem wir noch später zu reden haben werden, auch aus auf die Verwendung von Ammoniak. Zu dem Gemisch von Pottasche und Kohle (1:1) setzt er noch Kalk und Eisen und formt das Ganze mit Hilfe von Teer zu Briketts. Darüber leitet er dann ammoniakhaltige Gase in Verbindung mit schweren Kohlenwasserstoffen, die durch Zersetzung in hoher Temperatur „nascierenden“ Kohlenstoff liefern sollen, von dem *Lambilly* sich eine besondere Wirksamkeit verspricht. Auch das Ammoniak kommt übrigens für ihn nur zur Erzeugung von „nascierendem“ Stickstoff in Frage, demgemäß fehlt auch dem Verfahren die liebevolle Anpassung an die Eigenschaften des Ammoniaks.

Viel Ähnlichkeit mit diesem Verfahren hat dasjenige von *Riepe* (D. R. P. 105 051), der auch aus Kohle, Pottasche, Kalk und Melasse oder schweren Teerölen Briketts formt, die der Einwirkung von Ammoniak bei höherer Temperatur bei gleichzeitigem Einblasen von Pottasche in Staubform ausgesetzt werden.

Hood und *Salamon* (engl. P. 87 613/1894) wollen der Masse Zinkstaub zusetzen und gleichzeitig Kohlensäure einleiten, wobei sich folgende Reaktionen abspielen sollen:



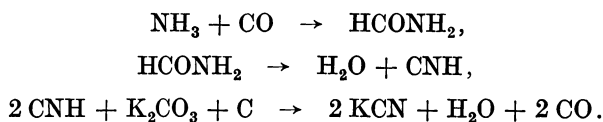
Sogar in wässriger Lösung, bzw. Suspension sollen sich diese Umsetzungen noch vollziehen (?).

Roca (franz. P. 266 550) erhält ein sehr poröses Pottasche-Kohlegemisch mit blasenförmigen Hohlräumen durch Vermischen mit etwa 10 bis 20 Proz. Wasser und nachheriges Trocknen und nimmt die Einwirkung des Ammoniaks in einer Reihe in dem Ammoniakstrom hintereinandergeschalteter stehender Retorten vor, die mit den vom überschüssigen Ammoniak befreiten Abgasen beheizt werden sollen. Die Verbrennung derselben soll mehr wie die zur Reaktion erforderliche Wärme erzeugen.

Hier zu erwähnen wäre auch ein Patent von *Großmann* (D. R. P. 121 555), betreffend die Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemisch von Schwefelleber und Kohle bei 700 bis 800°. Es entsteht direkt Cyankalium, während H₂S

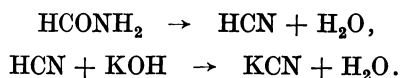
und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ entweichen. Rhodankalium und Cyanammonium sollen dabei nur in ganz untergeordneter Menge entstehen. Das entstehende Cyankalium wird aber wohl ziemlich unrein sein, was auch schon daraus hervorgeht, daß der Erfinder den Zusatz von Eisen bei der Schmelze empfiehlt behufs späterer Herstellung von Blutlaugensalz.

Es wären dann hier noch einige auch vom Ammoniak ausgehende Verfahren zu nennen, welche die bekannte, theoretisch so interessante Bildung von Blausäure aus Ammoniumformiat oder Formamid technisch auszugestalten versuchen. Zu dem Zwecke schmelzen *Young* und *Macfarlane*, engl. P. 3092/1892, ein Gemisch von Ätzkali und Kohle zusammen und leiten bei 800 bis 900° ein Gasgemisch von Ammoniak und Kohlenoxyd hindurch, wobei intermediär Formamid entstehen soll:



Es ist wohl etwas zweifelhaft, ob die Bildung wirklich so verläuft, und ist auch von *Conroy*¹ bestritten.

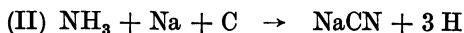
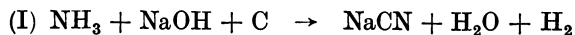
Glock, D. R. P. 108 152, geht von fertig gebildetem Ammoniumformiat oder Formamid aus und leitet die Dämpfe derselben in geschmolzene Alkalien, vorzugsweise Kaliumhydroxyd. Bei Formamid findet die Umsetzung schon bei 200° statt, bei Ammoniumformiat muß man auf 360° erhitzen. Das Ätzkali wirkt in zweifacher Weise, wasserentziehend und salzbildend:



Cyannatrium aus Ammoniak, Kohle und Natrium.

Einen entschiedenen Erfolg brachte die Anwendung metallischen Natriums, an Stelle der Carbonate oder Hydroxyde des Kaliums oder Natriums bei der Einwirkung von Ammoniak auf Kohle, resp. von Kohle auf intermediär gebildete Ammoniakderivate.

Wenn man sich vergegenwärtigt, daß bei der Einwirkung von Oxyden, bzw. Hydroxyden oder Carbonaten auf Ammoniak und Kohle neben der Cyangruppe immer Wasser entstehen muß (I), Wasser- und Cyanverbindungen aber bei höherer Temperatur sich wieder zu CO und NH_3 umsetzen, so ist leicht ersichtlich, daß ein Prozeß, bei dem diese Wasserbildung vermieden wird, einen großen Fortschritt bedeutet (II).



Bei der Anwendung von Natrium entsteht als Nebenprodukt nur Wasserstoff, der auf Cyanide nicht zersetzend einwirkt.

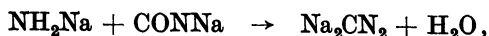
¹ Journ. Soc. Chem. Ind. 1896, 8.

Industrielle Bedeutung konnte die Verwendung von Alkalimetallen allerdings erst gewinnen, nachdem die elektrochemische Technik gelernt hatte, dieselben zu billigen Preise herzustellen.

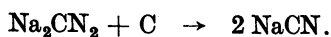
Es war *Castner* in England, der die Synthese der Cyanide mit Hilfe der Alkalimetalle zuerst fabrikatorisch verwirklichte, aber einen vollen Erfolg erzielte damit erst die *Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt* in Frankfurt a. M., fußend auf einer gründlichen wissenschaftlichen Durcharbeitung der dabei stattfindenden Reaktion.

Es war durch die Arbeiten von *Beilstein* und *Geuther*¹ bekannt, daß aus Ammoniak und Natrium das Natriumamid NaNH_2 entsteht, und daß dieses durch Einwirkung von Kohlenoxyd, bzw. Kohlensäure in Cyannatrium, bzw. in das Dinatriumcyanamid Na_2CN_2

übergehe. *Drechsel*² wies nach, daß hierbei zuerst carbaminsaures Natrium, aus diesem Natriumcyanat und aus diesem durch Einwirkung von Natriumamid das Dinatriumcyanamid entstehe,



wie wir schon früher gesehen haben (S. 41). Auch beobachteten *Krüger* und *Drechsel*³ bereits, daß Dinatriumcyanamid durch Einwirkung von Kohle in Cyanid übergehe.



Daß aber auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf Natrium und Kohle, bzw. von Natriumamid auf Kohle zuerst Natriumcyanamid entstehe,

war noch nicht bekannt. Aber gerade diese Beobachtung führte zu der praktischen Vervollkommnung des synthetischen Verfahrens.

Es wären vielleicht diese Erfolge im synthetischen Verfahren nicht so rasch erzielt,

wenn man nicht schon damals bei der Einwirkung vom Stickstoff auf Carbide des Calciums und Bariums ähnliche Reaktionen kennen gelernt hätte.

Es möge kurz hier daran erinnert werden, daß nach Beobachtungen von *Frank* und *Caro* (D. R. P. 108 971) *Roth* und *Freudenberg*⁴ bei Einwirkung

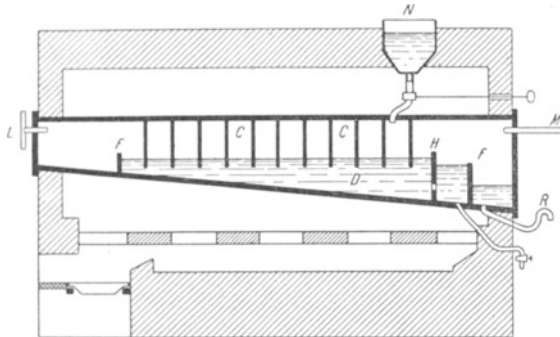


Fig. 41.

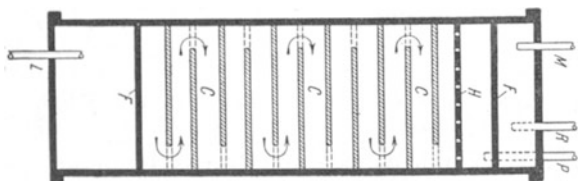


Fig. 42.

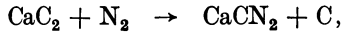
¹ Liebigs Ann. 108, 88.

² Journ. f. prakt. Chemie (2) 16, 201.

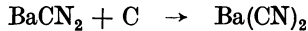
³ Journ. f. prakt. Chemie (2) 21, 77.

⁴ Zft. f. angew. Chemie 1907.

von Stickstoff auf Calciumcarbid das Calciumcyanamid, der Kalkstickstoff entsteht:



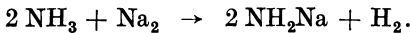
während beim Bariumcarbid neben der entsprechenden Reaktion die weitere



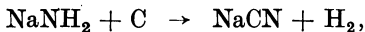
stattfindet.

Wir wenden uns nun zunächst zur näheren Betrachtung des *Castnerschen* Verfahrens. Es ist niedergelegt in dem D. R. P. 90 999 und den engl. P. 12 219/1894 und 21 732/1894. Der deutschen Patentbeschreibung folgend, sehen wir, daß *Castner* schon erkannt hatte, daß der Prozeß in zwei Phasen verläuft und auch, um gute Ausbeuten zu erhalten, in zwei getrennten Operationen auszuführen ist.

Zuerst findet am besten bei 300 bis 400° die Bildung von Natriumamid statt:



Bei höherer Temperatur erst bildet sich unter der Mitwirkung von Kohlenstoff Cyannatrium:



jene bereits von *Drechsel*¹ beobachtete Umsetzung.

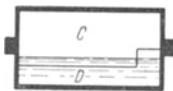


Fig. 43.

Demgemäß läßt *Castner* die Herstellung des Cyannatriums in zwei getrennten Apparaten vor sich gehen. Das Natriumamid zunächst wird in einer durch Querwände in verschie-

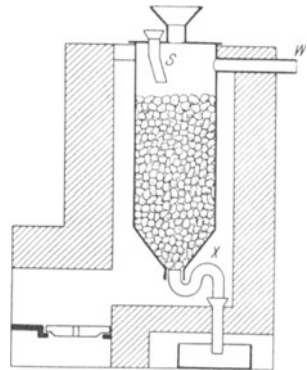


Fig. 44.

denen Abteilungen geteilten länglichen eisernen Retorte von rechteckigem Querschnitt und mit geneigtem Boden (Fig. 41, 42 u. 43) bereitet. Die Querwände reichen nicht bis auf den Boden, der Abschluß der gebildeten Kammern wird durch Eintauchen der Querwände in die geschmolzene Masse erreicht. Dabei kommunizieren die Kammern im Gasraum durch Aussparungen der Scheidewände, welche abwechselnd an den gegenüberliegenden Seiten der Retorte angebracht sind, so daß das bei *L* einströmende Ammoniak gezwungen wird, im Zickzackweg über das geschmolzene Natrium hinzustreichen. Das geschmolzene Natrium wird aus dem Reservoir *N* nach Bedarf zugelassen. Es schwimmt oben, während das gebildete Natriumamid zu Boden sinkt und durch unten befindliche Öffnungen der Scheidewand *H* und *F* übertritt und dann in regelmäßigem Überlauf durch das Rohr *R* entfernt wird. Das frisch zugeführte Natrium dagegen breitet sich in langsamem Strome auf der Oberfläche des geschmolzenen Amids aus und wird so dem bei *L* einströmenden Ammoniak entgegengeführt.

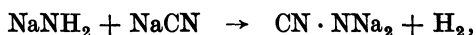
Bei *M* entweicht das überschüssige Ammoniak und der gebildete Wasserstoff.

Das entstandene Natriumamid läßt man nun durch das Einlaufrohr *S* in einen Tiegel (Fig. 44) laufen, welcher mit Holzkohlenstücken gefüllt ist

¹ Journ. f. prakt. Chemie (2) 21, 77.

und durch eine Feuerung auf die zur Cyanisierung erforderliche Temperatur, nach *Castner* 600 bis 700°, erhitzt wird. Das gebildete Cyannatrium wird durch die überschüssige Kohle gleichzeitig von Verunreinigungen filtriert und läuft durch das Siphon *X* ab, während der gebildete Wasserstoff durch das Rohr *W* entweicht. In dieser zweiten Operation liegt offenbar eine Schwäche des *Castnerschen* Verfahrens, denn bei 600 bis 700° ist Natriumamid schon recht zersetzlich. So soll denn auch nach einer Mitteilung *Rößlers* auf dem III. Kongreß für angewandte Chemie in Berlin 1903¹ das nach dem *Castner-Prozeß* hergestellte Cyannatrium stark verunreinigt sein und die Ausbeute zu wünschen übrig lassen.

Die *Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rößler*² zeigte nun in ihrem D. R. P. 124 977, daß durch Einwirkung von Natriumamid auf Cyannatrium unter Wasseraustritt Dinatriumcyanamid sich bildet:



eine Reaktion, welche mit explosionsartiger Heftigkeit sich vollzieht. Man kann, um die Reaktion zu mäßigen, die Darstellung des Dinatriumcyanamids entweder durch Eintragen von Natriumamid in bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzenes Cyanid bewirken oder indem man in geschmolzenes Cyanid die berechnete Menge Natrium einträgt und nun Ammoniak hineinleitet.

Das Dinatriumcyanamid ist, wie auch das Calciumcyanamid, der bekannte Kalkstickstoff, bei hoher Temperatur sehr beständig, und da seine Bildung sich schon bei relativ niedriger Temperatur (400 bis 500°) vollzieht, war damit der Weg zu einem technisch rationellen Ausbau des synthetischen Verfahrens gegeben.

Zunächst möge hier einschaltend das D. R. P. 117 623 der *Scheide-Anstalt* erwähnt werden, welches eine verbesserte Darstellung des Natriumamids zum Gegenstande hat. Danach erhält man dasselbe in guter Ausbeute, wenn man trockenes NH₃ in raschem Strome und in möglichst feiner Verteilung in eben geschmolzenes Natrium hineinleitet. Die Reaktion geht dann ohne äußere Erhitzung weiter unter derartiger Wärmeentwicklung, daß alles im Schmelzen bleibt.

Ein anderes sinnreiches Verfahren zur Herstellung von Natriumamid hat neuerdings die *Chemische Fabrik v. d. Heyden, A.-G.* (D. R. P.-Anm. C. 21 222/1911, Kl. 12i) angegeben. Dieselbe geht von den elektrolytisch leicht herstellbaren, billigen Alkali-Bleilegierungen aus. Man läßt etwa 6 proz. Bleinatrium in geschmolzenem Zustande auf eine schnell rotierende Scheibe fließen und es durch Zentrifugalkraft an den Wänden des Gefäßes hochsteigen. Die Legierung wird dadurch in sehr feine Partikelchen zerteilt, welche unter der Einwirkung von Ammoniak sehr glatt und schnell und unter Vermeidung der schädlichen Erwärmung Alkaliamid liefern.

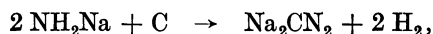
Nach dem D. R. P. 126 241 der *Scheide-Anstalt* kann die Herstellung von

¹ Bericht Bd. I, S. 644.

² In der Folge immer kurz „*Scheideanstalt*“ genannt.

Cyannatrium aus Natrium, Ammoniak und Kohle nach Maßgabe des eben beschriebenen D. R. P. 124 977 in einem Apparat und in einer Operation — allerdings in verschiedenen Stufen — derart ausgeführt werden, daß man in einem eisernen Tiegel Cyannatrium, Natrium und Kohle einschmilzt und bei einer wenig über dem Schmelzpunkt des Cyanids liegenden Temperatur Ammoniak einleitet. Das sich bildende Natriumamid setzt sich mit dem Cyanid sofort zu Dinatriumcyanamid um und wird so vor Zersetzung bewahrt. Eine Temperatursteigerung führt man erst herbei, nachdem diese erste Reaktion vollendet ist, und erhält nun aus Dialkalicyanamid und Kohle in glatter Umsetzung Cyannatrium.

Man kann nach D. R. P. 148 045 und 148 046 das Dinatriumcyanamid, dessen Bildung der des Cyanids immer vorhergeht, auch durch direkte Einwirkung von NH_3 auf Natrium und Kohle bei etwa 400° erhalten,



indem man in geschmolzenes Amid bei 380° Kohle einträgt. Da das entstehende Na_2CN_2 bei 550° schmilzt, muß dabei die Temperatur allmählich auf 600° gesteigert werden. Oder man schmilzt z. B. 115 k Natrium mit 70 k Holzkohle ein und leitet bei 400 bis 600° 85 k NH_3 ein und erhitzt nun auf 800° , bei welcher Temperatur der überschüssige Kohlenstoff die Überführung des Cyanamids in Cyanid bewirkt. Statt Kohle zu verwenden, kann man nach D. R. P. 149 687 auch solche flüchtige Kohlenwasserstoffe in die Schmelze einleiten, welche bei den hohen Temperaturen unter Abscheidung von Kohlenstoff zerfallen.

Immer muß das geschmolzene Cyanid über Kohle filtriert werden, um ein handelsfähiges Produkt zu geben.

Das nach diesem Verfahren von der *Deutschen Gold- und Silber-Scheide-Anstalt* in Deutschland, von der *Société d'Electrochimie* in Frankreich und von *Castner* in England hergestellte Cyannatrium ist ein sehr hochprozentiges Produkt, fast chemisch rein. Auf den üblichen Titer von reinem KCy bezogen, hat es 128/129 Proz. Es ist dies ein Beweis dafür, daß das Verfahren ohne Nebenreaktionen, also auch wohl in vorzüglicher Ausbeute sich vollzieht.

So konnte *Rößler* auf dem Berliner Kongreß 1903¹ wohl mit Recht sagen, daß sich im Vergleich mit den übrigen, mit weit billigeren Rohmaterialien arbeitenden Verfahren bei dem synthetischen Verfahren in eklatanter Weise zeige, daß Geld und Mühe, die auf Herstellung möglichst reiner Ausgangsmaterialien verwandt werden, sich durch Vereinfachung der Endprozesse reichlich bezahlt machen.

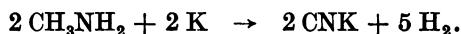
Nach dem Natriumverfahren werden jährlich etwa 10 bis 12 000 t Cyannatrium hergestellt; es ist also mit das wichtigste Cyan-Verfahren geworden.

Eine Abart des synthetischen Prozesses liegt in den Patenten der *Scheide-Anstalt*, D. R. P. 223 027 und 227 780, vor, gekennzeichnet durch den Ersatz des Ammoniaks durch Trimethylamin. Es scheidet sich dabei Kohlenstoff

¹ Bericht Bd. I, S. 644.

ab, während andererseits der für das Cyanid nötige Kohlenstoff durch ein Methylkohlenstoff geliefert wird. Es soll dabei gleichzeitig oder nachträglich Ammoniak eingeleitet werden, um den ausgeschiedenen Kohlenstoff unter Bildung von Cyanid aufzulösen. Auch kann man zu dem Zwecke Dinatriumcyanamid zusetzen.

Ganz neu ist diese Bildung von Cyanid nicht. Schon *Wurtz*¹ beschrieb die Bildung von Cyankalium bei Einwirkung von Kalium auf Methylamin:



Nach *Wurtz* bildet sich dabei wahrscheinlich zuerst das methylierte Kaliumamid CH_3NHK .

Einige wenige Patente sind noch von anderer Seite auf diesem Gebiete genommen worden.

Ascroft (D. R. P. 256 563) beschreibt die unmittelbare elektrolytische Herstellung von Amid, Cyanamid und Cyanid der Alkalimetalle aus Rohstoffen, wie Chloriden, Bromiden, Jodiden, Sulfiden oder Hydroxyden derselben und Ammoniak, bzw. Ammoniak und Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltigen Gasen in einer Doppelzelle, in welcher die Kathode der ersten Zelle nach Aufnahme des Alkalimetalls zur Anode der zweiten Zelle wird, in welcher es dann mit den ammoniakhaltigen Gasgemischen behandelt wird, wobei der Elektrolyt der zweiten Zelle das Amid, Cyanamid oder Cyanid des Alkalimetalls ist.

Schneider (D. R. P.-Anm. 9775/1895) versuchte die Synthese von Cyaniden mit Hilfe von Legierungen der Alkalimetalle, auf welche er bei höherer Temperatur ammoniak- und kohlenwasserstoffhaltige Gasgemische, z. B. Acetylen und Ammoniak oder Methylamin, einwirken ließ.

Hornig läßt Dämpfe von Alkalimetallen auf stickstoffhaltige Substanzen oder Gase, z. B. Gemische von NH_3 und CO , miteinander reagieren (D. R. P. 81 769).

Cyanverbindungen aus Ammoniak und Schwefelkohlenstoff mit intermediärer Bildung von Sulfocyaniden.

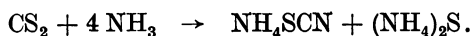
Die Schwierigkeit, welche sich der direkten Überführung von Ammoniak in Cyan entgegenstellte und welche, wie wir eben sahen, erst nach langer mühevoller Arbeit überwunden wurden, gab schon frühe Veranlassung zu Versuchen, auf einem Umwege zum Ziele zu gelangen, auf dem Umwege nämlich über die Herstellung von Sulfocyan- oder Rhodanverbindungen.

Rhodanammonium entsteht schon bei niedriger Temperatur aus leicht zugänglichen Rohmaterialien, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak. Es ist hier keine Rotglut erforderlich und eine Zersetzung des Ammoniaks daher ausgeschlossen. Die Bildungsweise war auch schon lange bekannt. Im Jahre 1843 zeigte *Zeise*², daß sich Rhodanammonium beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Ammoniak bilde, wenn man das Gemisch zu-

¹ Ann. chim. phys. (3) 30, 451.

² Liebigs Ann. 47, 36.

erst einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen lasse und dann etwa $\frac{1}{3}$ der Flüssigkeit abdestilliere



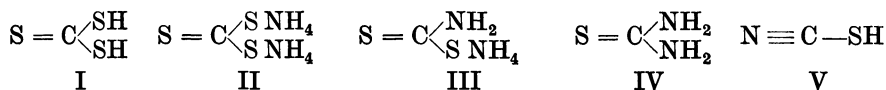
*Claus*¹ gab eine genauere Vorschrift: 3000 Tl. Alkohol, 300 Tl. konz. wässriges Ammoniak und 700 bis 800 Tl. Schwefelkohlenstoff mehrere Tage stehen lassen und $\frac{1}{3}$ abdestillieren. Aus dem heiß filtrierten Rückstand krystallisiert das Rhodanammonium aus.

Daß sich der Schwefel der Rhodanverbindungen durch Oxydation entfernen läßt unter Bildung von Cyanwasserstoff, hatte schon *Claus*² beobachtet; näher verfolgt wurde es von *Hadow*³, welcher erkannte, daß sich der Schwefel allein herausoxydieren läßt, ohne daß die Cyangruppe angegriffen wird.

Es handelte sich also nur darum, die bekannte Bildungsweise und die Überführung in Cyanverbindungen technisch auszugestalten.

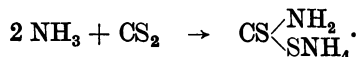
Zum Verständnis der verschiedenen Verfahren betrachten wir zunächst den Mechanismus der Reaktion in seinen einzelnen Phasen von der theoretischen Seite.

Das Ausgangsmaterial, der Schwefelkohlenstoff, CS_2 , ist die dem Kohlen-säureanhydrid, CO_2 , analoge Schwefelverbindung und kann demnach als das Anhydrid der Trithiokohlensäure (I) betrachtet werden. Seine Zusammengehörigkeit mit demselben äußert sich denn auch darin, daß er sehr leicht in Derivate derselben übergeht. So gibt er durch Anlagerung von Alkalisulfiden oder Ammonsulfid glatt die entstehenden Salze der Trithiokohlensäure (II)



Das Ammoniumsalz (II) spaltet leicht ein Mol. H_2S ab und geht dabei in das Ammoniumsalz der Dithiocarbaminsäure (III) über, analog der Bildung von Säureamiden aus Ammoniumsalzen durch Wasserabspaltung. Die Salze der Dithiocarbaminsäure nun spalten unter dem Einfluß der Wärme, mit oder ohne Einwirkung von Alkalien, Schwefelwasserstoff ab, und es entstehen die entsprechenden Salze der Rhodanwasserstoffsäure (V). Das Ammoniumsalz, der Rhodanwasserstoff, wiederum lagert sich beim Eindampfen der wässrigen Lösung zu Thioharnstoff (IV) um, analog der Bildung von Harnstoff aus cyansaurem Ammonium.

Das Ammoniumsalz der Dithiocarbaminsäure entsteht auch direkt durch Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff



Es beruht darauf die erwähnte Bildungsweise von Rhodanammonium aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, welche *Zeise* (l. c.) zuerst beschrieb.

¹ Liebigs Ann. **179**, 112.

² Journ. f. prakt. Chemie **15**, 401.

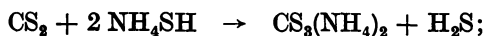
³ Journ. Chem. Soc. **11**, 124.

Man sieht, daß die Bindung von Kohlenstoff und Stickstoff bei gleichzeitiger Bindung von Schwefel sehr leicht erfolgt. Wo die Erzeugung von Sulfo-cyaniden nicht Selbstzweck ist, erübrigt nun noch die Überführung der Sulfo-cyanide in die reinen Cyanide, bzw. in die Ferrocyanide. Beide Umsetzungen gehen, wie wir sehen werden, verhältnismäßig leicht vor sich. Es standen also der fabrikmäßigen Herstellung von Cyaniden auf diesem Umwege keine unüberwindlichen Schwierigkeiten entgegen und tatsächlich ist dieselbe denn auch eine Reihe von Jahren in bedeutendem Umfange verwirklicht worden und gehörte noch Anfang dieses Jahrhunderts in 2 Modifikationen dem Verfahren der *British Cyanides-Comp.* und dem *Raschen-Prozeß* der *United Alkali Comp.* zu den blühenden Industrien¹.

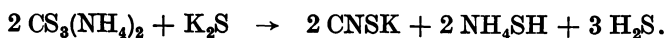
Immerhin war die Fabrikation eine komplizierte und die Herstellung hochprozentiger Handelsware scheinbar schwierig, so daß die beiden Verfahren bald nicht mehr konkurrieren konnten und heute für die Herstellung von Cyankalium oder Cyannatrium oder auch von Blutlaugensalz nicht mehr in Betracht kommen. Die Anwendung von Rhodansalzen aber ist eine recht beschränkte, und die Leuchtgasindustrie liefert dieselben schon in genügender Menge als Nebenprodukt, so daß auch hier für diese interessante Industrie augenblicklich kein Feld mehr ist.

Gélis war der erste, welcher seit dem Jahre 1860 Rhodanverbindungen aus CS_2 und NH_3 industriell herstellte. Wir folgen der Darstellung, die *Robine* und *Lenglen*² von dem Verfahren geben.

Es sind zwei Phasen zu unterscheiden: zuerst die Darstellung von trithio-kohlensaurem Ammonium aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniumsulfhydrat:



dann die Umwandlung desselben in Rhodankalium durch Erhitzen mit Schwefelkalium auf 100° :



Das gebildete Schwefelammon wurde kondensiert, der entstehende Schwefelwasserstoff mit frischem Ammoniak verbunden und beide zusammen dann in die Fabrikation zurückgeführt.

Da zu jener Zeit noch kein großes Verwendungsgebiet für Cyankalium bestand, führte man das Rhodankalium dann durch Erhitzen mit Eisen auf 140 bis 160° in geschlossenem Gefäß in Blutlaugensalz über, dessen Gewinnung aus Gasreinigungsmasse damals noch keinen bedeutenden Umfang hatte.

Der *Gélis*-Prozeß hat in Villeneuve-la-Garenne in Frankreich eine Zeitlang funktioniert, doch waren die Gestehungskosten sehr hoch und die Abnutzung der Apparate eine starke.

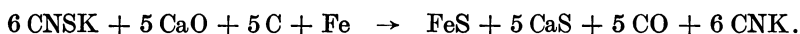
¹ Vorträge von *Beilby* und *Bueb* und *Rößler* über Cyanindustrie auf dem III. Kongreß für angew. Chemie, Berlin 1903, nach Zft. f. angew. Chemie 1903, 568 u. 591.

² L'industrie des Cyanures (Paris 1903).

Tscherniak und *Günzburg* (D. R. P. 3199 und 16 005) führten Schwefelkohlenstoff durch Erhitzen mit 20 Proz. wässrigem Ammoniak unter Druck in Rhodanammonium über



Letzteres wurde mit Kalk zersetzt und das frei werdende Ammoniak in die Fabrikation zurückgeführt. Auch *Tscherniak* stellte dann schließlich aus dem Rhodankalium (in doppelter Umsetzung aus Rhodancalcium und Kaliumsulfat erhalten) durch Erhitzen mit Eisen und Kohle auf schwache Rotglut Blutlaugensalz dar:



Beziehungsweise bildet sich das Blutlaugensalz beim Auslaugen der eisenhaltigen Schmelze. Das Verfahren, welches von *Robine* und *Lenglen* in ihrem Buche eingehend beschrieben ist, wurde von der *Compagnie Générale des Cyanures* in St. Denis bei Paris ausgeübt. Die Ausbeuten sollen 95 Proz. der Theorie betragen haben. Bei der Operation der Zersetzung des dithiocarbaminsauren Ammoniums soll auffallenderweise als Material für die Apparate sich am besten Aluminium bewährt haben. Der Überschuß des Schwefelkohlenstoffs, welcher zur Erreichung einer guten Umsetzung notwendig ist, wurde aus den bei der Zersetzung des dithiocarbaminsauren Ammoniums entweichenden, schwefelwasserstoffhaltigen Gasen durch Skrubbern und durch Waschen mit schweren Petroleumkohlenwasserstoffen zurückgewonnen.

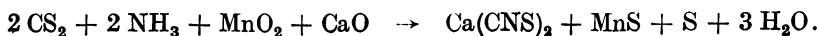
Auf die übrigen Einzelheiten des Verfahrens, soweit es die Reindarstellung vom Rhodankalium und Ferrocyankalium betrifft, werden wir in einem späteren Kapitel zurückkommen.

Obwohl bei der Entschwefelung des Rhodankaliums mit Eisen sich zuerst Cyankalium bildet, konnte das Verfahren für Herstellung von Cyankalium nicht in Betracht kommen, da beim Auslaugen der Schmelze durch Einwirkung des Schwefeleisens sofort Blutlaugensalz entsteht.

Deiß und *Monnier* (franz. P. 217 825) lassen gasförmiges Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff, gelöst in Petroleum, pflanzlichen Ölen, Alkoholen usw. einwirken, wobei schon in der Kälte Bildung von dithiocarbaminsaurem Ammoniak eintreten soll.

Die beschriebenen Verfahren leiden an dem Übelstande, wie auch *Robine* und *Lenglen* hervorheben, daß nur die Hälfte des angewandten Ammoniaks in derselben Operation in Rhodansalz übergeführt und durch dessen Rückgewinnung die Arbeit kompliziert wird.

Hood und *Salamon* (engl. P. 5354/1891, D. R. P. 72 644/1892) suchen dem abzuhelfen, indem sie die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Ammoniak bei Gegenwart von Kalk und von einem Oxydationsmittel, wie Mangansuperoxyd, bzw. Weldonschlamm, unter Druck vor sich gehen lassen, wobei die Umsetzung stattfindet:

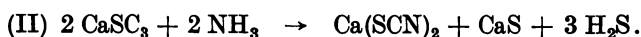
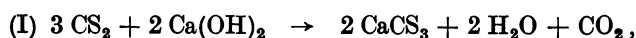


Das gebildete Rhodan calcium und Rhodanmangan wird durch Soda zersetzt und das MnO_2 regeneriert.

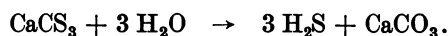
Es zeigte sich dann bald, daß die Anwesenheit von Oxydationsmitteln nicht nötig ist, daß Kalk allein genügt. *Brock, Hetherington, Hurter* und *Raschen* (engl. P. 21 451/1893) und die *British Cyanides Co.* (D. R. P. 81 116) ließen sich das Verfahren patentieren. Danach werden im Autoklaven, miteinander gemischt:

17 bis 18 Tl. NH_3 als wässriges Ammoniak von etwa 10 Proz. NH_3
 100 „ gelöschter Kalk von etwa 75 Proz. CaO
 und 76 „ Schwefelkohlenstoff

zugegeben und nun langsam bis auf 115 bis 120° erhitzt. Nach Untersuchungen von *Conroy*¹ finden dabei folgende Reaktionen statt:

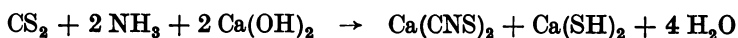


Letztere Reaktion findet jedoch nur bei Überschuß von Ammoniak statt mit einer Ausbeute von 95 Proz., andernfalls zersetzt sich das Calicumthiocarbonat mit Wasser in folgendem Sinne:



Durch Einleiten von Kohlensäure zersetzt man dann das gebildete Calciumsulfhydrat, filtriert von dem gebildeten CaCO_3 ab und hat nun eine zur Weiterverarbeitung geeignete Lösung von Rhodan calcium.

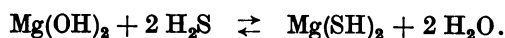
Crowther und *Rossiter* (engl. P. 17 846/1894) erhitzen Schwefelkohlenstoff, Ammoniak (in 7- bis 15 proz. Lösung) und Kalk in Mengenverhältnissen, welche der Umsetzung



entsprechen. Der als Nebenprodukt gewonnene Schwefelwasserstoff soll auf Schwefel oder auf Schwefelsäure verarbeitet werden.

Ehe wir die Überführung der so erzeugten Rhodansalze in Cyansalze näher betrachten, erübrigt es noch, einige Vorschläge für die Verbesserung des bisher beschriebenen Ammoniak-Schwefelkohlenstoffverfahrens zu erwähnen.

Albright und *Hood* (D. R. P. 85 492) ersetzen den Kalk als schwefelwasserstoffbindendes Mittel durch die Magnesia. Dieselbe nimmt unter Druck den H_2S auf und bildet Magnesiumsulfhydrat, bei Kochen der wässrigen Lösung unter Atmosphärendruck entweicht der H_2S wieder, und Magnesiumhydroxyd wird zurückgebildet

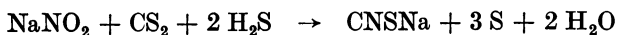


Eine von *Schlagdenhauften*² angegebene Reaktion benutzend, will *Tscherniak* Rhodanate herstellen (franz. P. 248 163) durch Erhitzen eines Gemisches

¹ Journ. Soc. Chem. Ind. 1896, 8.

² Journ. pharm. (3) 29, 401.

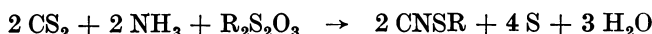
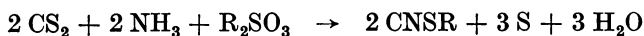
von Schwefel, Kohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Natriumnitrit. Die Umsetzung



soll annähernd quantitativ erfolgen.

Auf derselben Reaktion fußen *Goerlich* und *Wichmann* in ihrem D. R. P. 89 811, ausgehend von der in dem D. R. P. 87 135 niedergelegten Beobachtung, daß sich Nitrite durch Schwefelwasserstoff quantitativ in Ammoniaksalze überführen lassen (siehe S. 102).

Endlich kommt hier in Betracht das R. D. P. 83 454 von *Goldberg* und *Siepermann*, Darstellung von Rhodanverbindungen durch Erhitzen von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Sulfiten oder Thiosulfaten:



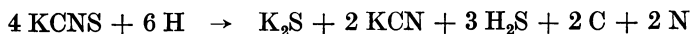
oder nach D. R. P. 87 813 durch Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Sulfiden oder Hydrosulfiden der Alkalien und schwefligsaurem Ammoniak.

Einen praktischen Erfolg scheinen alle diese Verbesserungsvorschläge gegenüber dem älteren, einfacheren und mit den billigsten Ausgangsmaterialien arbeitenden Verfahren nicht gehabt zu haben.

Der Schwerpunkt der praktisch wirklich ins Leben getretenen Verfahren zur Herstellung von Cyankalium oder -natrium auf dem Umwege über die Rhodansalze lag auch wohl mehr in der Ausgestaltung der zweiten Hälfte des Verfahrens, nämlich der Entschwefelung der Rhodanverbindungen, auf welche wir nun zu sprechen kommen.

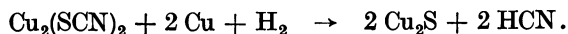
Für die Eliminierung des Schwefels aus dem Rhodan bieten sich zwei Wege dar: die Entfernung als Schwefelwasserstoff, bzw. als Metallsulfid und das Wegoxydieren unter Bildung von Schwefelsäure.

Schon *Hofmann*¹ zeigte 1868, daß Rhodankalium bei Einwirkung reduzierender Mittel Schwefelwasserstoff abgibt, doch zerfällt der Cyanrest dabei leicht weiter, und es entstehen außerdem Ammoniak, Methylamin und Tri-thioformaldehyd. Nach *Playfair*² geht die Einwirkung von Wasserstoff in dem Sinne:



vor sich.

Besser verläuft die Reduktion, wenn man (*British Cyanides Co.* D. R. P. 132 294) Rhodanide der Schwermetalle im Wasserstoffstrom erhitzt und zur Bindung des Schwefels gleichzeitig fein verteiltes Metall, z. B. Kupfer, hinzusetzt.



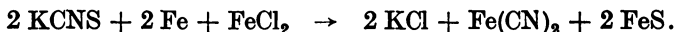
Daß auch durch Eisen allein das Rhodankalium in Schwefeleisen und Cyankalium zerfällt, sahen wir schon oben (S. 185) bei Besprechung des

¹ Berl. Ber. 1, 179.

² Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, 14.

Tscherniak-Günsburgsches Verfahrens. Es hat dies aber nur theoretische Bedeutung, da die Isolierung des Cyankaliums als solches aus dem Reaktionsgemisch technisch schwer möglich ist.

Vollständiger soll die Entschwefelung nach *Conroy*¹ vor sich gehen bei Zusatz von Eisenchlortri



Es soll dies das Verfahren der *British Cyanides Co.* gewesen sein. Das Reaktionsgemisch wird zunächst durch gelinde Behandlung mit Säuren vom FeS befreit und dann weiter mit Alkalien aufgeschlossen. Nach *Bower* (D. R. P. 88 951) läßt sich Rhodanisen durch Erhitzen mit Kupferpulver im Autoklaven in Cyaneisen überführen, *Lütke* (D. R. P. 89 607) entschwefelt mit Zink unter Zusatz von etwas Ätzkali, wobei als brauchbares Nebenprodukt Schwefelzink gewonnen werden soll. Bei Auslaugung der Schmelze wird auch hier, teilweise wenigstens, Schwefelzink zersetzt werden unter Bildung von Kaliumzinkcyanid.

Nach *Conroy* soll die Entschwefelung mit Metallen nie quantitativ verlaufen, auch nicht bei Einwirkung von Eisen auf geschmolzenes Rhodankalium.

Größeren praktischen Erfolg scheinen die Oxydationsverfahren gehabt zu haben, besonders im sog. Raschen-Prozeß der *United Alkali Company Limited* in Liverpool.

Die Tatsache, daß Rhodanate sich durch Oxydation quantitativ in Cyanide und Sulfate überführen lassen, war schon bekannt durch *Erlenmeyer*, welcher eine Analysenmethode auf die Oxydation mit Kaliumpermanganat gründete

$$5 \text{CNSK} + 6 \text{MnO}_4\text{K} + 4 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5 \text{KCN} + 6 \text{MnSO}_4 + 3 \text{K}_2\text{SO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}.$$

Statt des teuren Permanganats schlug *Alt*² vor, mit Salpetersäure bei Gegenwart von Chlorbarium zu oxydieren.

Auch durch Elektrolyse einer angesäuerten Rhodansalzlösung versucht *Parker* (engl. P. 17 447/1888) direkt Blausäure zu erzeugen, die dann in Alkalilauge aufgefangen werden sollte.

Praktisch ausgestaltet wurde das Oxydationsverfahren von *Raschen* und der *United Alkali-Comp.* In dem engl. P. 10 956/1895 empfehlen *Raschen* und *Brock*, die Rhodanide in saurer Lösung mit Nitrat, Chromat, Bleisuperoxyd, Mangan-superoxyd und ähnlichen Sauerstoff abgebenden Körpern zu oxydieren in der Weise, daß das Oxydationsgemisch zuerst erwärmt und das Rhodansalz dann allmählich eingetragen wird. In dem engl. P. 10 476/1896 empfehlen sie die Anwendung von auf 96° erwärmter verdünnter Salpetersäure. Näher beschriebenen werden die günstigsten Bedingungen in verschiedenen deutschen Patenten der *United Alkali-Comp.*

Ausführliche Angaben über den *Raschen*-Prozeß machte *Conroy*³. Danach erhitzt man in Steingutgefäßen verdünnte Schwefelsäure auf 96° und läßt

¹ Journ. Soc. Chem. Ind. 1898, 98—103.

² Berl. Ber. 1889, 3258.

³ Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, 432.

unter gutem Rühren ein Gemisch von Salpeter und Rhodankalium oder einem anderen Rhodansalz zulaufen. Es muß stets Überschuß an Salpetersäure vorhanden sein, sonst entsteht Persulfocyan. Bei richtiger Arbeit bleibt der Cyanverlust unter 1 Proz. Dann wird mit etwa 80° warmem Wasser gewaschen, um Salpetersäure zurückzuhalten, dann in kaltem Wasser ein Teil der entstandenen Blausäure absorbiert, die Blausäure wieder abgetrieben und ihre Dämpfe mit dem noch blausäurehaltigen Gasrest vereint in Kalilauge geleitet. Dieselbe muß stets in geringem Überschuß bleiben, da sonst Zersetzungen eintreten, eine bekannte Erscheinung, auf die wir schon hinwiesen. Die Lösung von Cyankalium wird auf Salz verarbeitet durch Eindampfen im Vakuum.

Das durch Reduktion der Salpetersäure entstandene Stickoxyd wird nach dem Passieren der Kalilauge mit Luft gemischt — vorher ist der Zutritt von Luft sorgfältig zu vermeiden — und in Rieseltürme von Steingut geleitet, in welchen die Salpetersäure regeneriert wird.

Wegen der Giftigkeit der blausäurehaltigen Gase muß in den ganzen Apparaten ein mäßiger Unterdruck aufrechterhalten werden.

Das Verfahren ist jahrelang in einer der *United Alkali Comp.* gehörigen Fabrik zu Runcorn ausgeübt worden. Heute hat es für die Erzeugung von Cyankalium oder Cyanatrium keine Bedeutung mehr. Es hat aber immer noch mehr als historisches Interesse wegen der wissenschaftlichen Durchbildung und der hohen Vervollkommnung der technischen Methode, und wir haben deswegen die alten Schwefelkohlenstoffverfahren etwas ausführlicher besprochen, als ihrer heutigen Bedeutung wegen gerechtfertigt wäre.

3. Synthese von Cyanverbindungen vermittelt atmosphärischen Stickstoffs.

Die Versuche, den Stickstoff der Luft zur Synthese von Cyanverbindungen heranzuziehen, sind schon verhältnismäßig alt. Sie reichen in die Kindheit der modernen chemischen Industrie, ungefähr die Mitte des vorigen Jahrhunderts zurück und stellen den ersten Versuch dar, den Stickstoff der Luft industriell zu binden. Da die erzielten Resultate nun aber den gehegten Erwartungen nicht entsprachen, für Cyanide damals auch noch kein Markt war, und man andererseits in den Gasreinigungsmassen eine ergiebige Quelle für Cyanverbindungen kennen und ausnutzen lernte, erlahmte die erfinderische Tätigkeit auf diesem Gebiete wieder.

Erst die große Nachfrage nach Cyankalium, welche Anfang der neunziger Jahre infolge der Einführung der Cyanidlaugerei in Transvaal einsetzte, belebte die synthetische Tätigkeit aufs neue und führte nun zu einem lebensfähigen Verfahren, Cyanverbindungen aus Luftstickstoff herzustellen, dem Verfahren von *Frank* und *Caro* zur Darstellung von Calciumcyanamid aus Stickstoff und Calciumcarbid. Die aufgewandte Mühe und erfinderische Arbeit machte sich endlich reichlich bezahlt. Ja man schoß nun noch über das Ziel hinaus und hatte, ohne es anfänglich zu wollen, ein Verfahren entdeckt, dessen

Schwerpunkt in der Überführung des Cyanamids in Ammoniak, der so geschätzten Stickstoffnahrung der Pflanzenwelt, lag. Es eröffnete sich dadurch für diese technisch neuen Cyanverbindungen, das Cyanamid oder den Kalkstickstoff, ein unendlich größeres Verwendungsgebiet, als es seine Umwandlung in Cyanalkalien je hätte sein können, für deren Darstellung übrigens mittlerweile andere konkurrenzfähige Verfahren entstanden waren. Was *Kolbe* über die Entdeckung der künstlichen Darstellung des Harnstoffs durch *Wöhler* zu sagen pflegte: *Wöhler* ging aus, ein Eseein zu suchen, und fand ein Königreich, kann man in gewissem Grade auch auf die Auffindung der Synthese des Calciumcyanamids anwenden.

Aber der Weg war lang und mühevoll, der schließlich zum Ziele führte. Es mußten erst viele vergebliche Wege eingeschlagen werden; die Unmöglichkeit auf denselben zum Ziele zu gelangen, mußte erst nach vielen Enttäuschungen erkannt werden, ehe der richtige Weg aufgefunden wurde. Wenn nun auch die alten Vorschläge und Erfahrungen vielfach ein praktisches Interesse nicht mehr besitzen, so dürfte es doch auch heute noch anziehend und lehrreich sein, den Entwicklungsgang der Industrie des Stickstoffs auf diesem Gebiete zu verfolgen.

Wir haben hier zwei Reihen von Reaktionen vor uns: solche die unter Einwirkung von Stickstoff auf kohlenstoff- und wasserstoffhaltige Gase zur Bildung von Blausäure führen, und solche, wo unter Mitwirkung von Metallen oder Metallverbindungen, besonders aus der Gruppe der Alkalien und Erdalkalien, Metallcyanide erzeugt werden.

Die Versuche und Verfahren der ersten Reihe sind verhältnismäßig spärlich, und ein entschiedener Erfolg scheint, bis vor kurzem wenigstens, denselben nicht beschieden gewesen zu sein.

Blausäure aus Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen.

Eine direkte Vereinigung von Stickstoff und Kohlenstoff bei hoher Temperatur, im elektrischen Lichtbogen, bei elektrischen Entladungen usw. findet nicht statt. *Morren*¹ wollte zwar die Bildung von Dicyan beim Durchschlagen elektrischer Funken zwischen Kohlenspitzen in einer Stickstoffatmosphäre beobachtet haben, und auch neuerdings beschreibt *Salmon*² die Bildung von Cyan im elektrischen Lichtbogen zwischen röhrenförmig ausgebildeten Kohlenelektroden bei Hindurchleiten von Stickstoff durch dieselben. Nach anderen Forschern findet jedoch eine Cyanbildung bei Anwendung völlig reinen und trockenen Stickstoffs und reiner Kohle nicht statt. *Berthelot*³ weist darauf hin, daß umgekehrt Dicyan durch Einwirkung des elektrischen Funkens völlig in seine Elemente gespalten werde, und führt die beobachtete Bildung von Cyanverbindungen auf Unreinheiten der Kohle, Anwesenheit von Alkalien oder

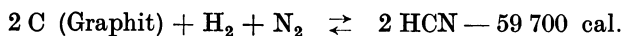
¹ Compt. rend. 48, 342.

² Compt. rend. 151, 1057.

³ Compt. rend. 144, 354.

Wasserstoff in derselben zurück. *Wallis*¹ bestätigt die Resultate *Berthelots*. Er erhält dagegen Blausäure bei Gegenwart von Wasser oder Wasserstoff, die besten Ausbeuten (40 Proz.) mit einem Gasgemisch von 1 Vol. H und 1 Vol. N im Lichtbogen zwischen Kohlenelektroden mit einem elektrischen Strom von 25 Volt \times 15 Amp. Auch *Sabatier*² erhielt bei Wiederholung der Versuche *Salmons* aus absolut trockenem Stickgas kein Cyan, wohl aber bei Gegenwart geringer Mengen von Wasser oder Kohlenwasserstoffen.

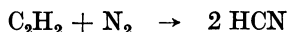
Die Vereinigung von C mit N und H im Flammenbogen erfolgt nach *Vorländer*³ in der Weise, daß sich zuerst Acetylen bildet — die bekannte *Berthelot'sche* Synthese — und dieses sich mit Stickstoff zu Blausäure vereinigt. Die umgekehrte Reaktion, Bildung von Cyan und Vereinigung desselben mit Wasserstoff, welche *Boillot*⁴ beschrieb, findet nicht statt, wenigstens nicht in dem Sinne. Vorher gebildetes Dicyan zerfällt vielmehr zunächst in Stickstoff und Kohlenstoff; dieser vereinigt sich mit dem Wasserstoff zu Acetylen, und erst dieses gibt mit Stickstoff wieder Blausäure. Für die thermischen Verhältnisse bei der Bildung von Blausäure aus ihren Elementen gibt *Wartenberg*⁵ die Gleichung:



Es ist also ein stark endothermischer Vorgang. Das Gleichgewicht war erreicht

bei t absol.	2148 °	bei 4,7	Proz. CHN
„ t „	2025 °	„ 3,1	„ „
„ t „	1908 °	„ 1,95	„ „

Die bereits erwähnte Synthese der Blausäure aus Acetylen und Stickstoff beim Durchschlagen des elektrischen Funkens:



wurde von *Berthelot*⁶ im Jahre 1869 entdeckt. Derselbe erhielt Blausäure mittelst der gleichen Methode auch aus Stickstoff und Methan⁷. Bei beiden Prozessen findet starke Rußabscheidung infolge Zersetzung der Kohlenwasserstoffe statt. Dieser Anteil geht für die Blausäurebildung verloren. Durch Zugabe eines Überschusses von Wasserstoff läßt sich diese unliebsame Zersetzung beschränken. *Muthmann* und *Scheidhauß*⁸ haben die Umwandlung des Methans genauer studiert. Sie arbeiteten mit Wechselstrom von 50 Wechseln

¹ Liebigs Ann. **345**, 353.

² Compt. rend. **151**, 1328.

³ Liebigs Ann. **44**, 2475.

⁴ Compt. rend. **76**, 1132.

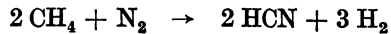
⁵ Zft. f. anorg. Chemie **52**, 299.

⁶ Compt. rend. **67**, 1141.

⁷ Ann. chim. phys. **150**, 60.

⁸ Zft. f. Elektrochemie **17**, 497 (1911).

pro Sekunde, 93 Volt \times 43 Amp. Als Elektroden verwandten sie Gold-, Silber- oder Platindrähte, in gekühlten Kupferstäben befestigt. Die Reaktion



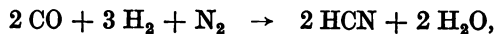
verläuft glatt ohne Rußabscheidung, wenn man 70 Proz. Wasserstoff zumischt.

Martin (franz. P. 262 949) mischt Stickstoff mit thylen und erhitzt das Gemisch in Schamotteretorten in Gegenwart von porosen Kontaktkörpern, die mit Platin-, Vanadin- oder Magnesiumverbindungen getränkt sind. Das thylen zerfällt dabei in Wasserstoff und Acetylen, welches im Entstehungszustande mit dem Stickstoff reagiert. Durch Leiten über Gemische von Kalk und Pottasche bei Rotglut soll aus den Gasen dann Cyankalium gewonnen werden.

Die Verwendung reiner Gase ist natürlich für die Industrie zu kostspielig, besonders bei diesen Reaktionen, die nach den bisherigen Erfahrungen keine sehr hohen Ausbeuten geben und zudem der Zufuhr großer Energiemengen in Form von Wärme bedürfen.

Nach *O'Neill*¹ läßt sich Steinkohlengas zur Erzeugung von Blausäure verwenden. Man vermischt es mit der notigen Menge Luft und leitet das Gemisch durch den elektrischen Lichtbogen.

*Gruskiewicz*² schlagt die Verwendung von Generatorgas vor. Nach ihm liefert dabei besonders das Kohlenoxyd den Kohlenstoff für den Cyanrest



und es sollen von demselben mindestens 50 Proz. in dem Gasgemisch vorhanden sein. Ein Gemisch von etwa 55 Proz. CO, 25 Proz. N₂ und 20 Proz. H₂ enthielt nach dem Passieren der Funkenstrecke 0,4 Proz. HCN. Man sieht, eine recht mige Ausbeute.

*Hoyermann*³ (franz. P. 294 979) führt Acetylen und Stickstoff getrennt durch hohle, gekühlte Elektroden dem Lichtbogen zu und vermischt außerdem mit einer genügenden Menge Wasserstoff, um zu vermeiden, daß sich das Acetylen schon vor dem Lichtbogen zersetzt und die hohlen Elektroden sich durch Ausscheidung von Kohle verstopfen. Es erhält eine Ausbeute von 60 bis 70 Proz.

Gow (amer. P. 801 728) mischt Naturgas (etwa 95 Proz. CH₄) mit Stickstoff oder Luft und leitet es durch den Lichtbogen. Die besten Ausbeuten sollen mit stark sprühenden, nicht mit ruhig brennenden Lichtbogen erhalten werden.

Mosicki und *Lipinski*⁴ lassen die Funkenentladung in einem Gemisch von CO und H und N bei großem Überschuß des letzteren vor sich gehen. Sie nehmen dabei intermediäre Bildung von Methan an, welches dann nach der oben gegebenen Gleichung mit Stickstoff unter Blausurebildung reagiert. In einem Gemisch von 20 Proz. CH₄, 10 Proz. H₂ und 70 Proz. N₂

¹ Electrical World 1902, 40, 1009.

² Zft. f. Elektrochemie 1903, 83.

³ Chem.-Ztg. 1902, 70.

⁴ Zft. f. Elektrochemie 1911, 761 und 877.

soll sich alles Methan in Blausäure überführen lassen und jedwede Rußbildung vermieden werden. Bei Arbeiten in einem mit Wechselstrom von 4200 Volt gespeisten Lichtbogen wurden Gase mit einem Gehalt von Blausäure bis zu 19 Proz. erhalten. An diese Arbeiten lehnen sich die Patente der *Aluminium-Industrie-A.-G.*, Neuhausen, an. Nach dem schweiz. P. 52 110 derselben soll außerdem, um einer zu großen Anreicherung an Wasserstoff durch Abspaltung aus den Kohlenwasserstoffen vorzubeugen, ein Teil des entstandenen Gasgemisches von Zeit zu Zeit aus dem Kreislauf der Gase herausgenommen werden.

Schall, Prinz zu Löwenstein, Hanf und von Gemmingen (D. R. P. 220 354) behandeln Holzkohle oder Ruß bei hoher Temperatur im elektrischen Ofen mit Stickstoff oder stickstoffhaltigen Gasen. Der Kohlenstoff in dieser Form soll bedeutend leichter reagieren als in der graphitischen Form. Man erhält Gase mit etwa 40 g HCN im Kubikmeter.

Intensiver bearbeitet wird die Frage der Herstellung von Blausäure aus Kohle und stickstoffhaltigen Gasen seit einiger Zeit von der *Chemischen Fabrik Griesheim-Electron* im Verein mit *Dieffenbach und Moldenhauer*. Wie verlautet, mit Aussicht auf Erfolg. In dem D. R. P. 228 539 beschreiben dieselben den zur Ausführung von Gasreaktionen und besonders zur Darstellung von Cyanwasserstoffsäure verwendeten Ofen (Fig. 45). Wesentlich an demselben ist, daß als untere Elektrode eine Schüttung ungeformter Kohle angewendet wird. Es werden, ähnlich wie in der bekannten Kryptolheizmasse, an der Berührungsstelle der Kohlenstückchen eine Menge kleiner Lichtbogen entstehen. Das Reaktionsgasgemisch streicht zuerst durch diese erhitzte Kohlenschicht, wärmt sich dort vor und tritt nun erst in den eigentlichen Lichtbogen, wo die Reaktion vor sich geht. Zu- und Ableitung der Gase geschieht durch die röhrenförmig ausgebildeten Elektroden. Die obere Elektrode (Kathode) ist außerdem von einem Schutzmantel aus geformter Kohle oder einem anderen feuerfesten Material umgeben, an welchem die während des Betriebes nachgegebene Kohle hinuntergleitet. Nach dem Zus.-P. 255 073 wird die untere Kohlensäule dem Abbrand entsprechend nachgeschoben, so daß der elektrische Lichtbogen annähernd auf derselben Höhe bleiben kann und der Durchgang der Reaktionsprodukte durch hoch erhitzte Kohle an der Seite der oberen Elektrode vermieden wird. Der tiegelartige Ofen ist dementsprechend in seinem unteren Teile mit einem Schacht und Anbau zum Nachschieben der Kohle versehen. In der Tiegelwand sind außerdem in der Höhe der Reaktionszone und seitlich der hohlen Elektrode weite gekühlte Abzugskanäle für die entstehenden Gase angebracht. Es wird bei diesem Ofen eine sehr gleichmäßige Zufuhr des Reaktionskohlenstoffs ermöglicht, und werden daher Stromschwankungen vermieden. Ebenso findet ein gleichmäßiger Verbrauch der zugeführten Gase statt.

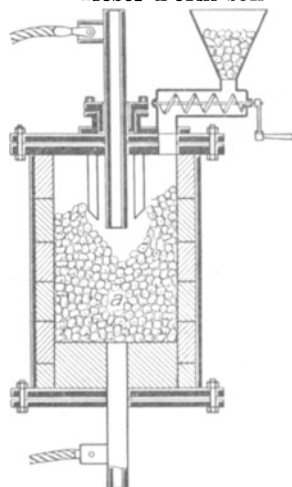


Fig. 45.

Eine Abart des Verfahrens besteht (D. R. P. 229 057) darin, daß man den erforderlichen Kohlenstoff ganz oder teilweise in fein verteilter fester Form oder als Kohlenwasserstoff zuführt. Er wird beim Passieren des Lichtbogens momentan auf hohe Temperatur erhitzt und verdampft und vermag in diesem Zustande sehr leicht zu reagieren.

Wesentlich bei dem Griesheimer Verfahren ist jedenfalls auch, daß die in Reaktion getretenen Gase rasch gekühlt werden. Bei der hohen Temperatur würde sonst die Blausäure teilweise wieder zerfallen.

Der elektrische Ofen, den *Helfenstein* (D. R. P. 262 325) zur Umsetzung von Acetylen mit Stickstoff verwendet, ist durch Einschaltung eines geschmolzenen Bades in der Sohle des Ofens gekennzeichnet. Die reagierenden Gase werden durch dies Bad hindurchgepreßt, um auf die nötige Temperatur gebracht zu werden.

Das *Konsortium für elektrochemische Industrie Nürnberg* (D. R. P. 263 692) erzeugt 150 mm lange und stabile Lichtbogen durch Einführung von Dämpfen von Metallen oder Metallverbindungen in die Flammenzone zwecks Herstellung von dicyan-, bzw. cyanwasserstoffhaltigen Gasen aus Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoff oder gasförmigen Kohlenstoffverbindungen.

Kupfer und Eisen, bzw. Salze derselben befördern außerdem die Cyanbildung im Lichtbogen (D. R. P. 268 277). Ohne den Zusatz derselben erhielt man für die KW-St. 18 g Blausäure (als NaCN) mit Zusatz von Kupferchlorür dagegen 30 g.

Wesentlich für die Erzielung hoher Ausbeuten scheint auch zu sein — es wird dies ja auch schon in den Patenten der *Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron* angedeutet —, daß die Zusammensetzung des reagierenden Gasgemisches eine möglichst konstante, den Reaktionsbedingungen angepaßte ist. Besonderen Wert legt darauf die *Société d'Electrochimie*, Paris, in ihrem franz. Pat. 458 546. Das im Kreislauf zirkulierende Gasgemisch soll ungefähr 60 Proz. Stickstoff, 32 Proz. Wasserstoff, 6 Proz. Kohlenwasserstoffe, 2 Proz. andere Gase (CO u. a. m.) enthalten und wird nach dem Passieren des Ofens durch Zusatz von Stickstoff und Kohlenwasserstoffen wieder auf die gewünschte Zusammensetzung gebracht. Als Kohlenwasserstoffe kommen C_nH_{2n+2} in Betracht. Da dieselben mehr Wasserstoff enthalten, als zur Bildung von HCN nötig ist, reichert sich das Gas allmählich mit Wasserstoff an, dessen Prozentgehalt eben durch die Zusätze von Stickstoff und Kohlenwasserstoff wieder ausgeglichen wird. Das Verfahren der *Société d'Electrochimie* soll in einer Versuchsanlage beachtenswerte Resultate gegeben haben.

Wenn wir die Betrachtung dieser Gruppe von Verfahren zur Erzeugung von Cyanwasserstoffsäure zusammenfassen, so wäre darüber folgendes zu sagen. Im Prinzip ist die Fabrikation von Blausäure aus stickstoffhaltigen Gasgemischen und Kohle oder Kohlenwasserstoffen unbedingt sehr aussichtsreich. Es fällt da zunächst eine Schwierigkeit weg, die den gleich zu besprechenden Verfahren anhaftet, welche unter Anwendung von Pottasche, Kalk, Baryt oder anderen basischen Körpern Cyansalze erzeugt, die Schwierigkeit nämlich, ein geeignetes Ofenmaterial zu beschaffen, welches dem gleichzeitigen An-

griff der hohen Temperatur und der basischen Körper widersteht. Eine prinzipielle Schwierigkeit liegt dagegen in der Zersetzbarkeit der Blausäure bei den hohen Temperaturen, welche zur Vereinigung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff nötig ist. Diese Klippe wird sich aber wohl umschiffen lassen, und es scheint, daß man dazu auf dem Wege ist.

Im Anschluß möge noch ein Patent von *Erlwein* (D. R. P. 199 973) erwähnt werden. Nach demselben soll Cyangas, also Dicyan, erzeugt werden, wenn man stark gekohltes und noch mit Kohle überschichtetes Eisen im elektrischen Ofen auf 1500 bis 1800° erhitzt und bei dieser Temperatur durch die flüssige Eisenmasse Stickstoff hindurchpreßt. Das entstandene Cyan soll nach bekannten Methoden auf Cyanide verarbeitet werden. Diese Angabe steht im Widerspruch zu den (S. 190) Beobachtungen von *Berthelot*, *Wallis* und anderen, wonach durch direkte Vereinigung von Stickstoff und Kohlenstoff sich kein Cyan bildet. Es könnte sich also wohl nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Feuchtigkeit um die Bildung von Cyanwasserstoffsäure handeln. Wenn aber wirklich Dicyan $(CN)_2$ entstehen sollte, so würde dasselbe bei Behandlung mit Alkalien ein Gemisch von Cyaniden und cyansauren Salzen geben, mit dem man wohl industriell nicht viel anfangen könnte.

Cyanide aus Stickstoff, Kohle oder Kohlenstoffverbindungen und Metalloxyden.

Die Bildung von Cyaniden beim Zusammentreffen stickstoffhaltiger Gase mit Gemischen von Kohle und Alkalien wurde schon frühzeitig beobachtet. Im Jahre 1828 erhielt *Desfosses*¹ Cyankalium bei Überleiten von Stickstoff über glühende, mit Alkali getränkte Holzkohle, *Fownes*² stellte dasselbe aus Zuckerkohle, Pottasche und Stickstoff her. Von anderer Seite wurde die Möglichkeit dieser Reaktion bestritten und die Cyanbildung auf den Stickstoffgehalt der verwendeten Kohle zurückgeführt, bis 1845 *Bunsen* und *Playfair*³ im Anschluß an ihre klassischen Untersuchungen über den Hochofenprozeß einwandfrei feststellten, daß das, damals schon bekannte, Vorkommen von Cyankalium im Hochofen auf den Stickstoff der Gebläseluft zurückzuführen sei, und daß man tatsächlich aus stickstoffreier Kohle und Pottasche durch Einwirkung von Stickstoff bei Weißglut Cyankalium in reichlicher Menge bekomme. Sie erhitzen ein Gemenge von Zuckerkohle und Kaliumcarbonat in einem eisernen Rohr und leiteten das eine Mal Kohlensäure, das andere Mal aus salpetrigsaurem Ammoniak bereiteten Stickstoff darüber. Im ersteren Falle wurde keine Spur von Cyanverbindungen erhalten, bei Einwirkung von Stickstoff dagegen trat, wenn die Mischung auf die Reduktionstemperatur des Kaliums erhitzt wurde, unter lebhafter Absorption des Stickstoffs eine reichliche Sublimation von Cyankalium ein. *Bunsen* und *Playfair* stellten fest, daß im Hochofen die Bildung des Cyankaliums an der heißesten Stelle, dicht

¹ Journ. de Pharm. 14, 280.

² Journ. f. prakt. Chemie 26, 412.

³ Journ. f. prakt. Chemie 42, 386.

über dem Eintritt des Windes, stattfindet, da, wo derselbe mit dem Heizmaterial in Berührung kommt.

Man knüpfte an diese Beobachtung große Hoffnungen; auch *Bunsen* selbst glaubte, daß sie den Grund zu einer neuen Fabrikationsweise für Cyanverbindungen geben würde. Der Verbrauch an Cyanverbindungen, besonders für Färbereizwecke, war damals schon recht bedeutend, und es war durchaus kein Überfluß an brauchbaren Herstellungsmethoden vorhanden. Trotzdem scheiterten die mit großer Zähigkeit fortgeführten und im großem Maßstabe angestellten Versuche, und zwar im wesentlichen an der Frage des Ofenmaterials, dessen rasche Zerstörung den Prozeß zu sehr verteuerte. Es sind besonders die Versuche von *Possoz* und *Boissière* zuerst in Grenelle und später in Newcastle upon Tyne zu erwähnen. Es fand mehrere Jahre hindurch dort eine richtige Fabrikation statt. Vertikalretorten aus feuerfestem Material wurden mit Holzkohle gefüllt, welche zuvor mit Kalisalzen getränkt war, und auf Weißglut erhitzt. Ein Teil der Verbrennungsgase des Heizmaterials wurde in die Retorten geleitet und das cyanisierte Material dann durch Auslaugen mit Wasser bei Gegenwart von Eisensalzen in Blutlaugensalz übergeführt. Es wurden so etwa 1000 k Blutlaugensalz am Tage hergestellt.

Die Fabrikation mußte wieder aufgegeben werden. Bei der erforderlichen hohen Temperatur, Weißglut, war der Verschleiß der Öfen zu groß und außerdem verlor man viel Kalisalze durch Verdampfung.

Nicht glücklicher war ein Versuch von *Newton* (1840 bis 1847), die Abgase der Bleikammern einer Schwefelsäurefabrik, also stickstoffreiche und sauerstoffarme Gase zur Fabrikation von Cyankalium heranzuziehen.

Nach diesen wenig ermutigenden Erfahrungen ruhten die industriellen Versuche eine Reihe von Jahren, und die Tätigkeit auf diesem Gebiete beschränkte sich auf Beobachtungen im Laboratorium. So bestätigte *Rieken*¹ wiederum die Befunde von *Bunsen* und *Playfair* und stellte fest, daß man zur Erzielung hoher Ausbeuten vorteilhaft den Stickstoff vorwärmt.

*Langlois*² erhitzte im Porzellanrohr ein Gemenge von Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat und Kohle unter Überleiten von Stickstoff. Nach ihm findet auch bei Gegenwart von Feuchtigkeit Cyanbildung statt, dagegen wirkt eine Glasur von Bleisilikaten zerstörend auf gebildetes Cyankalium ein. *Delbrück*³ stellte zuerst Cyankalium aus metallischem Kalium dar, indem er über das zum Glühen erhitzte Metall ein Gasgemenge von Stickstoff und Kohlendioxyd leitete. Vorgreifend möge hier erwähnt werden, daß *Täuber*⁴ die Bildung von Cyanid aus Alkalicarbonaten und Stickstoff in Gegenwart von fein verteiltem Eisen auch bei Abwesenheit von Kohle beobachtete. Es liefert hier also der Kohlensäurerest den Cyankohlenstoff.

Der nächste Fortschritt in industrieller Beziehung ist an zwei französische Namen, *Marqueritte* und *Sourdeval*, geknüpft (1862). Dieselben

¹ Journ. f. prakt. Chemie 79, 77.

² Ann. chim. phys. (3) 12, 326.

³ Liebigs Ann. 64, 296.

⁴ Berl. Ber. 32, 3150.

fanden¹, daß sich der Baryt zur Bindung des Stickstoffs besonders eignet, wenn er, mit Kohle gemischt, in einem Luftstrom geglüht wird. Er hat vor der Pottasche den Vorzug nicht zu schmelzen und nicht flüchtig zu sein. Durch Umsetzung mit kohlen saurem Kalium erhält man aus dem Barytsalz leicht Cyankalium unter Rückbildung von kohlen saurem Baryt.

Wir wissen heute, daß die Reaktion so einfach nicht verläuft, sondern daß sich dabei ein Gemisch von Cyanbarium und Baryumcyanamid bildet. Zur Herstellung von Cyankalium konnte daher der Prozeß keinen großen Erfolg haben, dagegen wohl zur Herstellung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft durch Vermittlung der primär gebildeten Cyanverbindungen. Der Vorteil des Verfahrens gegenüber dem älteren Pottascheverfahren liegt einmal in der etwas niedrigeren Reaktionstemperatur, etwa 900 bis 1200°, in der größeren Billigkeit des Baryts, in seiner geringeren Flüchtigkeit und — last not least — der weniger korrosiven Wirkung des Baryts auf das Ofenmaterial.

Nähere Angaben über die Einwirkung von Stickstoff auf das Gemisch von Baryt und Kohle sind in neuerer Zeit von verschiedenen Forschern gemacht. *Kühling* und *Berkhold*² konstatieren, daß sich neben Cyanid stets Bariumcyanamid in wechselnden Verhältnissen bildet und daß Zusätze von Chlorbarium die Reaktionstemperatur herabsetzen, die Ausbeute jedoch nicht erhöhen, sondern in größerer Menge sogar vermindern (siehe Tabelle).

Zusammensetzung des Gemisches	Stickstoff	Temperatur	Umgewandelt:	
			in Ba(CN) ₂	in BaCN
BaCO ₃ + C	trocken	1050/1100	23 Proz.	1,6 Proz.
BaCO ₃ + C	„	900/950	1 bis 2 „	— „
BaCO ₃ + C + 10 Proz. BaCl ₂	„	950/1000	10 „ 15 „	1,2 „
BaCO ₃ + C + 10 Proz. BaCl ₂	„	1050/1100	35 „ 38 „	2,0 „
BaCO ₃ + C + 10 Proz. BaCl ₂	„	1200/1250	48 „	5 „
BaCO ₃ + C + 10 Proz. BaCl ₂	feucht	1200/1250	30 „	15 „
BaCO ₃ + 3 C	trocken	1170/1180	40 bis 43,9 „	0 bis 4,4 „
BaCO ₃ + 3 C + 10 Proz. BaCl ₂	„	1170/1180	39,7 „	4,3 „
BaCO ₃ + 3 C + 20 Proz. BaCl ₂	„	1170/1180	27,4 „	3,8 „
BaCO ₃ + 3 C + 30 Proz. BaCl ₂	„	1170/1180	24,0 „	2,8 „
SrCO ₃ + 3 C + 10 Proz. SrCl ₂	„	1200/1250	10 „	10 „
CaCO ₃ + 3 C + 10 Proz. CaCl ₂	„	1300	0,5 „	1,5 „

Strontiumcarbonat und Calciumcarbonat reagieren erst bei höherer Temperatur und geben bedeutend schlechtere Ausbeuten. Anwesenheit von Feuchtigkeit setzt die Reaktionstemperatur herauf und begünstigt die Bildung von Cyanamid.

Nach *Evan* und *Napier*³ spielen sich bei Überleiten von Stickstoff über ein Gemisch von kohlen saurem Barium und Holzkohle bei 860 bis 1070° folgende Vorgänge ab. Zuerst entwickelt sich ein lebhafter Strom von Kohlenoxyd. Die Absorption von Stickstoff beginnt erst, wenn 30 Proz. des Car-

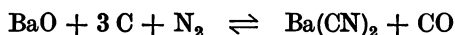
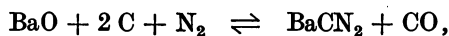
¹ Journ. f. prakt. Chemie 81, 192.

² Berl. Ber. 40, 310; 41, 28.

³ Journ. Soc. Chem. Ind. 32, 467.

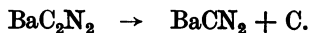
bonats in Oxyd verwandelt sind und der Kohlenoxydgehalt des austretenden Gases unter 30 Proz. gefallen ist, und man bei einer Temperatur von 900 bis 930° angelangt ist. Sie steigt rasch mit steigender Temperatur, bei 960° enthält das Gemisch etwa 2,5 Proz., bei 1000° 10 Proz. $\text{Ba}(\text{CN})_2$. Bei gleichbleibender Temperatur ist die Menge des gebildeten Bariumcyanids eine Funktion der darübergeleiteten Stickstoffmenge. Die Fixierung des Stickstoffs bei hoher Temperatur geht zuerst rasch, verlangsamt sich aber bald. Es bilden sich Bariumcyanamid und Bariumcyanid, das letztere vielleicht in Form eines basischen Salzes $\text{BaO} \cdot \text{Ba}(\text{CN})_2$, denn $\text{Ba}(\text{CN})_2$ ist bei den Temperaturen von 1000 bis 1200° schon sehr flüchtig, aus dem Reaktionsgemisch verflüchtigt sich aber bei diesen Temperaturen kein Bariumcyanid.

Die Reaktionen



sind reversibel. Bei Erhitzen eines Gemisches von BaCN_2 und BaC_2N_2 im CO-Strome entweicht Stickstoff, das austretende Gasgemisch enthält 18 Proz. CO und 82 Proz. Stickstoff, und im Rückstand reichert sich das Bariumoxyd an.

Verfasser traten dann noch der Frage näher, ob die Bildung von Cyaniden auf die vorhergehende Bildung von Carbiden zurückzuführen sei, eine Möglichkeit, die nahe lag in Hinsicht auf die bereits erwähnte und später eingehender zu besprechende Synthese des Kalkstickstoffs von *Frank* und *Caro*. Es scheint dies jedoch nach *Evan* und *Napier* nicht der Fall zu sein, denn man erhält beim Erhitzen von 2 Tl. BaCO_3 + 1 Tl. Kohle auf 1200° nur etwa 15 bis 16 Proz. Carbid, während bei diesen Temperaturen bis zu 60 Proz. des Bariumoxyds cyanisiert werden. Ein Zusatz von kohlensaurem Kali, bis zu 11 Proz., wirkt nach *Evan* und *Napier* auf die Aufnahme von Stickstoff günstig. Reines Bariumcyanid zerfällt im Stickstoffstrome schon bei 650 bis 800° allmählich unter Abscheidung von Kohle und Bariumcyanamid



Eisen beschleunigt die Zersetzung.

Es sind diese Feststellungen wichtig für das Verständnis und die Würdigung der vielen auf die Erzeugung von Cyaniden vermittelt Luftstickstoff genommenen Patente, wir haben sie deshalb vorgehend hier besprochen und wenden uns nun zu dem Ausgangspunkte, dem *Margueritte-Sourdevalschen* Verfahren und seinen Nachläufern wieder zu, über die wir nun, soviel interessante Beobachtungen darin stecken, etwas kürzer hinweggehen können.

Das *Margueritte-Sourdevalsche* Verfahren ist industriell, wie es scheint, mit Erfolg ausgeübt worden, und die Anwendung von Baryt oder auch Kalk verschwindet jetzt nicht mehr von dem Programm der Erfinder auf dem Plane der Cyangewinnung aus Luftstickstoff.

Moermann und *Laubuhr* (franz. P. 108 037) verwandten zur Ausführung des *Margueritte-Sourdevalschen* Verfahrens eine Art Hochofen. Die Mischung

von 1 bis 2 Tln. Holzkohle oder Koks und 1 Tl. Pottasche oder Bariumoxyd wird zu Ziegeln geformt und über eine hohe Lage Koks geschichtet. Die Luft streicht zunächst über den glühenden Koks und dann über das Alkali-Kohlegemisch. Das geschmolzene Cyanid soll sich unten im Ofen ansammeln.

Adler empfiehlt in seinen Patenten D. R. P. 12351 und 18945, fein verteilte Reaktionsmetalle (Fe, Zn, Cu, Ni) dem Gemisch von Kohle und den Carbonaten, Oxyden, Hydraten, Sulfaten und Sulfiden der Alkalien oder alkalischen Erden zuzusetzen. Besonders empfiehlt er auch die Zufügung kohlenwasserstoffhaltiger Gase bei Anwendung von Reaktionsmetallen, welche Kohle absorbieren, wie Fe, Ni, Mn, Cr und Cd. Diese gekohlten Metalle reagieren besonders lebhaft mit Stickstoff. Diesen gewinnt er durch Überleiten von Luft über Schwefelbarium. Bei der Cyanisierung ist Gegenwart von Sauerstoff schädlich, Wasser in kleiner Menge nicht, Kohlensäure nur in größeren Mengen.

Ludwig Mond (D. R. P. 21175) nahm das Barytverfahren auf zum Zwecke der Ammoniakgewinnung für die Sodafabrikation nach *Solvay*. Er arbeitete mit einer Art Ringofen bei etwa 1400°, ließ das Reaktionsgemisch auf etwa 300° erkalten und setzte das Cyanid durch Einleiten von Wasserdampf zu Ammoniak und kohlen-saurem Barium um.

Fogarthy (amer. P. 598 918 und 615 266) leitet ein Gemisch von hoch erhitzten Generatorgasen mit Dämpfen von Kohlenwasserstoffen in auf hohe Temperatur erhitzte Schamotterretorten, wo ihnen glühender Kalk entgegenrieselt.

Eine Reihe von Verbesserungen brachte *de Lambilly* (D. R. P. 63 722, 69 316; franz. P. 199 977, 202 700, 210 365). Er bezweckte im Grunde die Herstellung von Ammoniak aus Luftstickstoff, es kam ihm deshalb darauf an, die dazu nötigen Cyanverbindungen möglichst billig, wenn auch nicht in großer Reinheit herzustellen. Der Grundgedanke, welcher sich durch seine Patente hinzieht, ist der, Stickstoff und Kohlenstoff im Entstehungszustande aufeinander einwirken zu lassen. Den Stickstoff stellt er aus Luft durch Überleiten über Kupfer her und mischt ihn mit Leuchtgas, das möglichst mit normalen und schweren Kohlenwasserstoffen angereichert ist. Er will das dadurch erreichen, daß er das Gas über das von der Gewinnung des Stickstoffs herstammende Kupferoxyd streichen läßt. Es verbrennt vom Gas zuerst der Wasserstoff und die leichteren Kohlenwasserstoffe, und auf der anderen Seite wird das Kupfer für neue Stickstoffgewinnung regeneriert. Das restierende Kohlenwasserstoffgemenge läßt er nun auf Alkali-Erdalkali-Kohlegemische einwirken unter Zusatz von Metallgranalien, der besseren Wärmeleitung wegen und um vorübergehend Metallkarbide zu erzeugen. Da das sich nebenher bildende Kohlenoxyd störend auf den Prozeß einwirkt, läßt *Lambilly* seine Bildung sich vor der Einwirkung des Gasgemisches auf die Alkali-Kohlemischung vollziehen.

Hunt (engl. P. 16 760/1893) und *McDonnall* (engl. P. 772/1894) beschreiben eine Ofenapparatur zur Herstellung von Cyaniden.

Gilmour (D. R. P. 73 816) empfiehlt besonders die Verwendung von Ätzkali, mit dem gleichen Gewicht Kohle gemischt. Die Cyanisierung vollzieht

sich bei etwa 1000°. Zur Gewinnung von reinem Cyankalium daraus löst er die Schmelze in Wasser und leitet bei Siedetemperatur Kohlensäure hindurch. Die so ausgetriebene Blausäure will er in Natronlauge auffangen. Es dürfte wohl praktisch kaum möglich sein, auf diesem Wege Blausäure und Kohlensäure voneinander zu trennen.

Aitken und *Falkirk* (D. R. P. 84 078) wollen Cyankalium aus Hochofengasen in der Weise gewinnen, daß sie zwei Hochofen durch ein Rohr miteinander verbinden und die in dem ersten in gewöhnlichem Gange erzeugten Gichtgase im zweiten Hochofen von oben nach unten durchstreichen lassen.

Readmann (engl. P. 6021/1894; franz. P. 243 129) verwendete zuerst einen elektrischen Ofen. Die Reaktion geht im Lichtbogen zwischen Kohleelektroden in einem Tiegel vor sich. Derselbe besitzt an dem unteren Ende eine Öffnung, durch welche das geschmolzene Cyanid abfließt. Nach *Evan* und *Napier*¹ soll das Verfahren *Readmanns* mehrere Jahre von der *Scottish Cyanides Comp.* ausgeübt worden sein. Auch *Beilby*² stellte dem Verfahren seinerzeit ein gutes Prognostikum. Es hat sich aber nicht halten können, obwohl ein diesen Luftstickstoffverfahren sonst anhaftender Übelstand, die starke Abnutzung des Ofenmaterials bei dem *Readmanns*chen Verfahren, vermieden wurde.

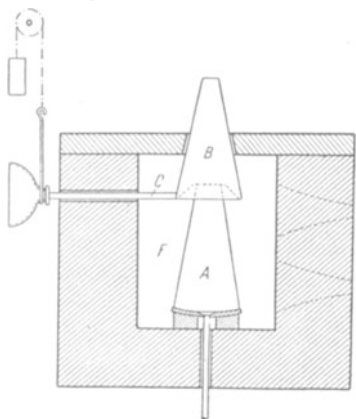


Fig. 46.

Die Schaffung eines widerstandsfähigen Ofens zum Zweck hat ein Patent von *Swan* und *Kendall* (engl. P. 3509/1895; D. R. P. 87 780). Der eigentliche Tiegel besteht aus dünnem Nickelblech und ist von einem schützenden Schamottetiegel umgeben. Zwischen beiden bleibt ein enger Zwischenraum, in welchem Wasserstoff zirkuliert. Dadurch soll die Zerstörung des Nickels durch die Heizgase verhindert werden. Außerdem ist das Verfahren gekennzeichnet durch die Verwendung katalytisch wirkender Zusätze von Verbindungen des Wolframs, Molybdäns, Chroms oder Mangans. Das gebildete Cyankalium fließt durch ein Platinrohr unten ab. Nach einem neuen Patente (D. R. P. 244 496) lassen die Erfinder das gebildete Cyankalium in eine auf dem Tiegel befindliche hutförmige Vorlage destillieren, aus welcher es in geschmolzenem Zustande nach außen abfließt (Fig. 46).

Ein eigenartiges Verfahren hat *Mehner* angegeben (D. R. P. 151 644). Er bewirkt die Heizung des Schachtofens, in dem Generatorgase über Alkali- oder Erdalkali-Kohlegemische geleitet werden, durch Zufuhr glutflüssiger Schlacke oder geschmolzenen Metalls.

Feld (D. R. P. 149 803) beschreibt einen Ofen mit senkrechten Retorten von ovalem Querschnitt und möglichst gleichmäßiger Beheizung. Denselben

¹ Journ. Soc. Chem. Ind. **32**, 467.

² Journ. Soc. Chem. Ind. **17**, 130.

Gegenstand behandelt das D. R. P. 190 955 der *Badischen Anilin- und Soda-fabrik*. Eine gleichmäßige Erhitzung der senkrechten Retorten wird dadurch erzielt, daß die Heizgase parallel der Achse der Retorten geführt werden.

Eine interessante Beobachtung liegt dem D. R. P. 197 394 derselben Firma zugrunde. Bei der Einwirkung von Stickstoff auf Baryt und Kohle wird bekanntlich stets eine gewisse Menge unerwünschten Bariumcyanamids erhalten, welches seine Entstehung der Zersetzung primär gebildeten Bariumcyanids unter Ausscheidung von Kohle verdankt. Die Reaktion ist zwar umkehrbar (siehe auch *Evan* und *Napier*, S. 197) aber der graphitisch ausgeschiedene Kohlenstoff setzt sich mit dem Cyanamidsalz nur schwer wieder um. Dagegen findet Rückverwandlung in Cyanid leicht statt, wenn man die Masse bei etwa 1200° mit kohlenstoffhaltigen Gasen behandelt.

In allerneuester Zeit scheint das *Margueritte-Sourdevalsche* Verfahren unter veränderten Verhältnissen wieder aufzuleben. Bereits *Hempel*¹ hatte erkannt, daß unter Druck die Absorption von Stickstoff energischer vor sich geht. Auf dieser Beobachtung scheinen die franz. P. 454 237 und 454 238 und die entsprechenden deutschen Patentanmeldungen von *Kaiser* zu fußen. Derselbe mischt Witherit oder Bariumoxyd, bzw. Gemische verschiedener Carbonate und Oxyde mit Holzkohle oder Koks unter Zusatz von Metalllegierungen, breitet diese Mischung auf poröser Unterlage in einer Graphitretorte aus und behandelt sie unter Druck bei 900 bis 1400° mit Stickstoff. Es soll dabei eine rasche und vollständige (90 bis 95 Proz.) Cyanisierung eintreten, und es scheint das Verfahren vielversprechend zu sein, da sich in Berlin eine Gesellschaft zur Ausbeutung der *Kaiserschen* Patente gebildet hat.

Endlich hätten wir hier noch einiger Verfahren zu gedenken, die nicht von Oxyden oder Oxydsalzen, sondern von den Metallen der Alkali- und Erdalkaligruppe selbst ausgehen.

Die erste Beobachtung von *Delbrück* wurde schon oben (S. 196) erwähnt.

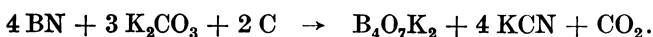
Castner versuchte (engl. P. 12 218/1894) durch Einwirkung von Stickstoff auf Kohle bei Gegenwart von Natrium Cyannatrium herzustellen. Er benutzt dazu einen ähnlichen Tiegel wie zur früher beschriebenen Umwandlung von Natriumamid in Cyannatrium (S. 179). Ein mit Holzkohlenstücken gefüllter Tiegel wird auf Rotglut erhitzt und Stickstoff eingeleitet, während oben geschmolzenes Natrium einfließt. Der Prozeß muß aber wohl nicht so einfach vor sich gehen und besitzt offenbar vor dem Ammoniakverfahren *Castners* keine Vorzüge trotz der Billigkeit des Stickstoffs im Verhältnis zum Ammoniak. Von einer praktischen Ausführung des Verfahrens hat man wenigstens nichts gehört.

Dasselbe gilt wohl von einem *Mehner* patentierten Verfahren (D. R. P. 91 814 und 94 493). Nach demselben soll geschmolzenes Cyanbarium elektrolysiert werden. Dabei bildet sich an der Anode Cyan, welches abgeleitet und absorbiert wird, und an der Kathode Barium. Dieses wird durch Zufuhr von Kohle und Stickstoff wieder in Cyanbarium übergeführt, so daß ein kontinuierlicher Prozeß entsteht.

¹ Berl. Ber. 23, 3390.

Im Anschluß hieran wären einige Versuche zu erwähnen, Cyanide aus Stickstoffverbindungen herzustellen, die ihrerseits mittelst elementaren Stickstoffs gewonnen werden oder gewonnen werden können. Es handelt sich hier besonders um die Nitride. Es ist nicht viel auf diesem Gebiete gearbeitet, doch scheint es, daß Nitride allgemein beim Schmelzen mit Alkalien und Kohle in Cyanide übergehen. Umgekehrt gibt Cyankalium, mit Bor, Aluminium, Cer, Lanthan, Didym u. a. m. geschmolzen, nach *Vournasos*¹ Nitride unter Abscheidung von Kohle.

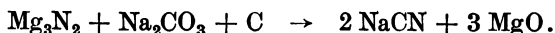
Moïse (D. R. P. 91 708) erhielt Cyankalium durch Glühen von Borstickstoff mit Pottasche und Kohle



Das Gemisch wird durch Auslaugen mit Alkohol in seine Bestandteile getrennt.

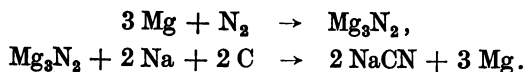
Aus Phospham, $\text{P}_3\text{N}_3\text{H}$, bilden sich nach *Vidal* (D. R. P. 95 350) beim Glühen mit Alkalicarbonaten cyansaure Salze; setzt man Kohle hinzu, so entstehen Cyanide, bei Gegenwart von Schwefel Rhodansalze.

Schmidt (D. R. P. 176 080) studierte das Verhalten des leicht zugänglichen Magnesiumnitrids. Wird dasselbe bei sorgfältigem Abschluß der Luft mit Alkalicarbonat und Kohle erhitzt, so entstehen Cyanalkalien in guter Ausbeute



Man kann auch mit demselben Erfolg Magnesium, mit Kohle und Soda gemischt, im Stickstoffstrom erhitzen.

Man kann nach demselben Erfinder (D. R. P. 180 118) auch das Magnesium gewissermaßen als Kontaksubstanz bei der Einwirkung von Stickstoff auf Natrium und Kohle nach dem alten *Castnerschen* Verfahren benutzen. Es bildet sich dabei vorübergehend Magnesiumnitrid und aus diesem durch Einwirkung von Natrium und Kohle Cyannatrium. Dabei wird wieder Magnesium frei, und der Kreisprozeß beginnt von neuem, so daß mittelst einer geringen Menge von Magnesium große Mengen von Natrium in Cyanid verwandelt werden können



Es ist nach *Schmidt* eine spezifische Wirkung des Magnesiums, die hier stattfindet. Die Umsetzung findet schon bei Rotglut statt und gibt gute Ausbeuten. Ohne Zusatz von Magnesium verläuft die Reaktion träge, es liegt also nicht etwa eine Einwirkung von Stickstoff auf vorher gebildetes Carbid vor. Das *Schmidtsche* Verfahren ist theoretisch sehr interessant, einen praktischen Erfolg scheint es bisher nicht gehabt zu haben.

Die *Badische Anilin- und Sodafabrik* (D. R. P. 200 989) erhält Cyanide durch Schmelzen von Titanstickstoffverbindungen mit Alkalien, Erdalkalien usw. mit oder ohne Flußmittel bei Gegenwart Kohlenstoff abscheidender Gase.

Aus diesen Schmelzen marktfähige Cyanide billig herzustellen, dürfte einigermaßen schwierig sein.

¹ Bull. Soc. Chim. 1911. 507.

Im allgemeinen ist wohl die Überführung von Nitriden in Cyanide technisch wenig aussichtsreich. Bei der Schmelze mit Alkalien oder Carbonaten wird man die Cyanide immer ziemlich verunreinigt erhalten, und die Gewinnung reiner Cyansalze daraus wird umständlich und kostspielig sein. Außerdem ist jetzt kein Mangel mehr an Verfahren zur Herstellung von Cyankalium oder Cyannatrium.

Wenn es sich aber um Gewinnung von Ammoniak aus den Nitriden handelt, hat man nicht nötig, dieselben vorher in Cyanide überzuführen.

Die Verfahren zur Herstellung der eigentlichen Cyanide — es handelt sich da immer um Cyannatrium oder Cyankalium oder die weitere Überführung in Ferrocyanverbindungen — sind damit erledigt, und wir haben nun noch von den Verfahren zur Gewinnung von Kalkstickstoff und verwandten Abkömmlingen des Cyanamids zu sprechen. Dieselben hören zwar auch, streng genommen, noch zu den Cyanverbindungen, sind aber gleichzeitig Ammoniakderivate. Sie bilden gewissermaßen das Bindeglied zwischen Ammoniak und Cyan. Ihre Bedeutung liegt aber in ihrer leichten Überführbarkeit in Ammoniaksalze. Dieselbe geht im Ackerboden ohne weitere chemische Eingriffe vor sich. In ihrer Anwendung sind sie daher bisher nur Ammoniakherzeuger.

Auch industriell werden sie, wie wir (S. 107) sahen, in großem Maßstabe in Ammoniaksalze übergeführt; ihre Überführung in reine Cyanide ist auch möglich und praktisch durchgeführt, hat aber technisch keine Bedeutung erlangen können. Wir kommen darauf später zurück.

Von den Verfahren zur Gewinnung von Cyanverbindungen im weiteren Sinne aus Carbiden und Stickstoff werden wir im nächsten Kapitel handeln. Herausgegriffen mögen hier nur einige Patente werden, die speziell die Gewinnung von eigentlichen Cyaniden, Cyankalium und Cyannatrium anstreben.

Es ist dies zunächst ein Verfahren der *Ampère Electrochemical Company* in Portchester (D. R. P. 149 594). Nach demselben erhält man Cyanide bei der Einwirkung von Stickstoff auf Carbide in erheblicher Menge nur dann, wenn man das Carbid mit einem Überschuß von Kohle in möglichst porösem Zustande anwendet, und bei Temperaturen, die nur wenig unter dem Erstarrungspunkte des Carbids liegen. Es wird beispielsweise ein Gemenge von Carbid mit grobkörnigem Koks der Hitze eines elektrischen Ofens ausgesetzt, wodurch das Carbid zum Schmelzen kommt und die Koksteilchen umhüllt. Sodann läßt man abkühlen und beginnt Stickstoff einzuleiten, wenn das Carbid eben erstarrt ist.

Nach dem D. R. P. 261 508 der *Nitrogen Company*, Ossining (New York) werden Alkalicyanide (und -cyanamide) im kontinuierlichen Betriebe unter Verwendung eines Reaktionsmetalls gewonnen in der Weise, daß man Stickstoff zugleich mit fein verteiltem Kohlenstoff einbläst in eine Legierung von einem Reaktionsmetall (wie Ba, Ca, Al usw.) mit einem inerten Metall wie Blei und bei Gegenwart von einem Alkalimetall. Es bildet sich vorübergehend Carbid und Cyanamid, welches mit dem auf der Oberfläche schwimmenden Alkalimetall Cyanalkali, resp. Alkalicyanamid gibt, während das Reaktionsmetall wieder frei wird und in den Kreisprozeß zurückkehrt.

Der Kalkstickstoff¹⁾.

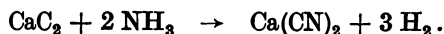
Der Kalkstickstoff, auch Stickstoffkalk genannt, chemisch gesprochen das Calciumcyanamid, $\text{CN} - \text{N} \text{Ca}$, ist ein Kind der Cyanindustrie und des Calciumcarbids, aber später auf die Seite der Ammoniakverbindungen mit dem Berufe als Stickstoffdünger eingetreten.

Seine Auffindung schließt sich in gerader Linie an die älteren, im vorigen Kapitel besprochenen Versuche, Stickstoff durch Alkalien oder alkalische Erden zu binden, an. Es war ein glücklicher Gedanke von *Frank* und *Caro*, die durch *Moissans* Arbeiten (1894/95) zugänglich gewordenen Carbide der Erdalkalien an deren Stelle zu setzen. Sie erstrebten damals (1896) zunächst die Herstellung von Cyaniden, für welche in jener Zeit infolge der Einführung der Cyanidlaugerei in Transvaal lebhaftere Nachfrage herrschte. Sie vereinigten sich zur industriellen Durchführung der Versuche mit *Siemens & Halske*, die durch ihre elektrolytische Goldfällung mit der Goldindustrie Fühlung genommen hatten, und mit der *Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt* in Frankfurt, der führenden deutschen Firma auf dem Gebiete der Cyanindustrie. Es wurde zu dem Zwecke die *Cyanidgesellschaft, G. m. b. H.*, in Berlin gebildet.

In dem ersten Patent, D. R. P. 88 363, führen *Frank* und *Caro* folgendes aus:

Nach den Untersuchungen von *Moissan*² sollte Stickstoff mit den Carbiden des Calciums, Strontiums und Bariums nicht reagieren. Die Paténtenehmer fanden jedoch, daß Stickstoff bei Rotglut auf diese Carbide einwirkt, wenn gleichzeitig Wasserdampf zugegen ist. Aus dem nicht näher definierten Einwirkungsprodukt können durch Einwirkung von Alkalien und Alkalisalzen Cyanide der Alkalimetalle gewonnen werden oder auch indem man dem Carbid, vorzugsweise Baryumcarbid, von vornherein Alkalien oder Alkalisalze zuzumischt. Die entstehenden Alkalicarbide wirken in statu nascendi dann um so energischer auf den Stickstoff ein. Bei Gegenwart von Eisen können auch Ferrocyanverbindungen erhalten werden.

In dem Zus.-P. 92587 wird gesagt, daß auch ohne Anwesenheit von Wasserdampf gearbeitet werden kann, wenn Stickstoff im Entstehungszustande einwirkt, z. B. in Form von Ammoniak angewandt:



Auch der Zusatz von Metalloxyden, Hydroxyden, Sulfaten, Carbonaten usf. soll günstig wirken (Zus.-P. 95 660).

Nach *Roberto Salvadori*³ zerfällt Ammoniak bei 500 bis 620°, über Carbid geleitet, glatt in Stickstoff und Wasserstoff. Über 620° erfolgen die Reaktionen:



bzw.



¹ Der Kalkstickstoff wird auch in dieser Sammlung demnächst eine ausführliche Darstellung finden, so daß ich mich hier etwas kurz fasse.

² Compt. rend. 94, 503.

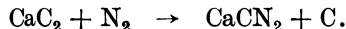
³ Gazz. chim. ital. 35, I. 236, (1905).

Nach dem D. R. P. 139 456 der *Scheideanstalt* bekommt man BaCN_2 auch bei Behandeln von BaCO_3 mit NH_3 in schwacher Glühhitze.

Bisher ist also nur von Cyaniden die Rede, und an die Gewinnung von Ammoniak oder eines dem Ammoniak als Dünger gleichwertigen Produktes wird noch nicht gedacht. Wird doch sogar Ammoniak selbst auch als Ausgangsmaterial empfohlen. Im weiteren Verlauf der Versuche zeigte sich dann bald, daß aus dem Calciumcarbid besonders bei den noch unvollkommenen Erhitzungsmethoden¹ eigentliche Cyanide sich überhaupt kaum bildeten und aus dem Bariumcarbid nur zum Teil; zum anderen Teile aber Bariumcyanamid. Aus diesem wurde dann durch Umschmelzen mit Soda und Kohle und Auslaugung der Masse mit Rückgewinnung von BaCO_3 Cyannatrium in Lösung gewonnen.

Für die Herstellung von Cyannatrium und Cyankalium erwies sich das Verfahren als nicht vorteilhaft, und die *Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt* trennte sich deswegen von der *Cyanidgesellschaft*, um andere, bessere Verfahren zur Herstellung von Cyaniden zu poussieren: das *Bueb-Reichardtsche* aus Schlempe, zu dessen Ausbeutung die *Chemische Fabrik „Schlempe“* gegründet wurde, und das synthetische Natriumverfahren in Gemeinschaft mit *Castner*.

Frank und *Caro* erkannten nun bald, daß das scheinbar träge Calciumcarbid doch bei höherer Temperatur Stickstoff aufnimmt und dabei im Gegensatz zum Bariumcarbid fast ausschließlich das Cyanamidsalz CaCN_2 liefert, unter Ausscheidung von Kohlenstoff, die analytisch sicher nachzuweisen ist



Das Verfahren ist geschützt durch das D. R. P. 108 971, welches eigentlich als das grundlegende Patent der Kalkstickstoffindustrie anzusehen ist. Statt fertigen Calciumcarbids können auch Carbidbildungsgemische (z. B. CaCO_3 oder $\text{CaO} + \text{C}$) der Einwirkung von Stickstoff bei höherer Temperatur ausgesetzt werden. Die günstigste Temperatur für die Bildung von Calciumcyanamid liegt bei 1000° bis 1100° , die der Bariumverbindung bei 700 bis 800° .

Wie daraus nach den Patenten 116 087 und 116 088 Cyanide gewonnen werden können, werden wir später (S. 232) sehen.

Nachdem man dann aber erkannt hatte, daß der Stickstoff der Cyanamidsalze leicht in Ammoniak überzuführen sei, ja daß das Calciumcyanamid selbst als Stickstoffdünger zu verwenden sei, ließ man die Bestrebungen der Überführung in Cyannatrium oder Cyankalium fallen und wandte sich der Vervollkommnung zu der technischen Herstellung des Calciumcyanamids, oder „Kalkstickstoffs“ wie es getauft wurde, um ihn als Stickstoffdünger zu charakterisieren und ihm seinen giftigen Beigeschmack zu nehmen. Es folgten dann bald eine Reihe von Patenten auf diesem neuen Gebiete.

Die *Ampère Electrochemical Company* (D. R. P. 149 594) mischt Carbid mit Koks und bringt es zum Schmelzen, so daß es von dem Koks aufgesaugt wird und infolgedessen dem Stickstoff eine große Oberfläche darbietet. Nach-

¹ Siebner, Chem.-Ztg. 1913, 1058.

dem es dann unter seinen Schmelzpunkt abgekühlt ist, wird es in einem rotierenden Ofen mit Stickstoff behandelt.

*Erlwein*¹ beschreibt das Frank'sche Verfahren an Hand einer schematischen Ofenzeichnung (Fig. 47). Die von außen geheizten stehenden Retorten *C* und *C*₁ sind mit Kupfer gefüllt und dienen zur Gewinnung des Stickstoffs, indem man Luft darüber leitet. Der Sauerstoff wird absorbiert und der Stickstoff tritt in die mit Carbid gefüllte Retorte *A*. Die mit Kupfer gefüllten stehenden Retorten sind zu Batterien vereinigt, in denen abwechselnd der Sauerstoff der Luft absorbiert wird, während in den anderen das ausgebrauchte Kupfer wieder reduziert wird. Das Calciumcarbid wird auf 700 bis 1000° erhitzt. Die Einwirkung des Stickstoffs erfolgt in lebhafter Reaktion — sie ist exothermisch —, und die Absorption geht so schnell vor sich, daß der Stickstoff im Anfange völlig absorbiert wird. Der Gang der Reaktion läßt sich mit der Gasuhr leicht verfolgen. Man unterbricht, wenn kein Stickstoff mehr absorbiert wird.

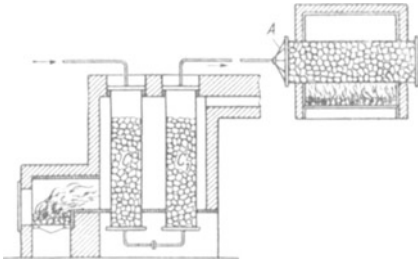


Fig. 47.

Die Heizung von außen ist wohl veraltet, wenn sie überhaupt je technisch ausgeführt ist. Geeigneter sind elektrische Öfen, von denen Fig. 48 ein Schema gibt.

Nach Mitteilung von *Siebner*², der wir hier folgen, besteht der verwendete elektrische Ofen im wesentlichen aus einem Eisenmantel, der durch Schamotteausmauerung gegen Wärmeausstrahlung möglichst gut isoliert ist. In diesen Ofen wird ein Einsatz von fein gemahlenem Carbid eingeführt, das dann durch

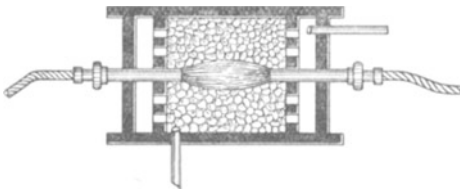


Fig. 48.

Erhitzung mittelst elektrischer Energie auf Reaktionstemperatur gebracht wird unter gleichzeitigem Einleiten von reinem Stickstoff. Ist die Reaktion einmal im Gange, so geht sie, da sie ein exothermischer Prozeß ist, ohne Wärmezufuhr ganz von selbst weiter, bis alles Carbid

durch Stickstoffaufnahme in Kalkstickstoff umgewandelt ist. Dieser kommt als großer Block aus dem Ofen, wird in Brechern zerkleinert, in Mühlen feingemahlen und kann dann in Säcke gefüllt werden.

Die Gewinnung des erforderlichen Luftstickstoffs haben wir bereits in einem früheren Abschnitt (S. 46) betrachtet.

Das Einhalten der richtigen Temperatur bei der Azotierung ist offenbar der wesentliche Punkt bei dem Verfahren, und die Regulierung derselben scheint erst große technische Schwierigkeiten gemacht zu haben.

¹ Zft. f. Elektrochemie 1906, 551.

² Chem.-Ztg. 1913, 1073.

Serpek sagt darüber in seinem auf der 85. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Wien 1913 gehaltenen Vortrag¹ folgendes:

„Fast gleichzeitig (1895) beginnen *Frank* und *Caro* ihre Arbeiten . . ., arbeiten ein Verfahren bei etwa 1000° Reaktionstemperatur aus und machen die sehr wichtige Beobachtung, daß die Stickstoffbindung exothermisch verläuft. Doch dauert es noch Jahre, bis es ihnen gelingt, sich der exothermischen Reaktion in großtechnischer Apparatur erfolgreich zu bedienen. Bei dem exothermischen Verlauf der Reaktion wurde leicht der bei 1360° liegende Umkehrungspunkt überschritten, so daß die ersten Kalkstickstoffprodukte noch reichliche Mengen Calciumcarbid enthielten. Heute sind alle Schwierigkeiten behoben, und das Verfahren ist in allen Teilen ausgezeichnet durchgearbeitet.“

Die Erfahrungen hinsichtlich der Regulierung der Reaktionstemperatur haben ihren Ausdruck gefunden in den Patenten D. R. P. 227 854 und 241 852 der *Cyanidgesellschaft m. b. H.*, Berlin. Danach soll, um zu starkes Schmelzen bei der Azotierung zu verhindern, nur ein Teil des Carbids auf die für die Reaktion erforderliche Temperatur erhitzt werden. Die weitere erforderliche Wärme wird durch die Reaktion erzeugt. Zweckmäßig ordnet man um die Heizkörper Hohlräume an.

Von großem Einfluße auf die Vollständigkeit und Geschwindigkeit der Stickstoffaufnahme hat sich dann der Zusatz gewisser Verbindungen — die *Badische Anilin- und Sodafabrik* nennt sie in einem analogen Fall sehr treffend „Aktivatoren“ — erwiesen. Solche sind schon in dem rohen Carbid vorhanden. *Moissan*² hatte bei reinem Calciumcarbid auch bei 1200° keine Reaktion mit Stickstoff bekommen können, während *Frank* und *Caro* mit dem technischen Carbid schon bei 1000° und darunter Stickstoffaufnahme konstatierten. Nach Angabe von *Herrmann*³ ist dies auf Anwesenheit gewisser Mengen von Kalk zurückzuführen.

In Fluß gebracht wurde die Frage der Anregungsmittel dann durch die Beobachtung von *Polzenius* (D. R. P. 163 320 der *Gesellschaft für Stickstoffdünger*, Westeregeln) daß besonders gewisse Chloride, wie Chlorcalcium, Chlornatrium, Chlorkalium, die Absorption des Stickstoffs sehr befördern. Es wird schon bei Rotglut leicht ein Produkt mit über 19 Proz. Stickstoff erhalten. Nach *Förster* und *Jacobi*⁴ wirkt bei Zusatz von CaCl₂ (15 Proz.) der Stickstoff schon bei 700 bis 800° lebhaft auf das Carbid ein, und zwar unter starker Wärmeentwicklung. Bei niedrigerer Temperatur geht die Azotierung nur bis zu einem gewissen Grenzwert. Bei höherer Temperatur ist die Stickstoffaufnahme bei Zusatz von Chlorcalcium siebenmal so stark als ohne diesen Zusatz. *Polzenius*⁵ nimmt an, daß bei der Azotierung sich zuerst Calciumnitrid bilde, dieses dann Cyanid und weiter unter Abscheidung von Kohlenstoff Calciumcyanamid liefert:



¹ Nach Zft. f. angew. Chemie 1913, I, 607.

² Compt. rend. (1894), 118, 501.

³ Chem.-Ztg. 1913, 935.

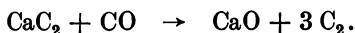
⁴ Zft. f. Elektrochemie 1907, 101.

⁵ Chem.-Ztg. 1907, 958.

Die Wirkung des Chlorealciums erklärt er in der Weise, daß zunächst bei der hohen Temperatur das Calciumchlorid dissoziiert zu Ca und 2 Cl, das Ca wird dann durch Stickstoff unter Bildung von Nitrid gebunden, während das Chlor auf Carbid wieder unter Bildung von Chlorealcium und Abscheidung von Kohlenstoff einwirkt.

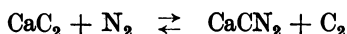
Nach *Rudolphi*¹ wirken die Zusätze von Verbindungen besonders von Metallen mit höherem Atomgewicht vielleicht einfach dadurch, daß sie das Schmelzen des Calciumcarbids verhindern.

Wissenschaftliche Untersuchungen wurden ausgeführt unter anderen von *Foerster* und *Jacobi*² und von *Bredig*³. Es wurde durch die Untersuchungen bestätigt, daß absolut reines Carbid nicht mit Stickstoff reagiert, daß vielmehr CaO zugegen sein muß. Der verwendete Stickstoff muß frei sein von Sauerstoff und auch von Kohlenoxyd, es findet sonst die Umsetzung statt



Die Ausbeuten sind dem angewandten Stickstoffdruck proportional (*Jacobi*). Nach *Pollaci*⁴ ist der Zusatz von Pottasche günstig.

Le Blanc und *Eschmann*⁵ untersuchten die Bildung und Zersetzung des Calciumcyanamids genauer. Wenn dieselben nach der Gleichung



erfolgt und Carbid und Calciumcyanamid neben C selbständige Phasen bilden, so müssen die Stickstoffgleichgewichtsdrucke für jede Temperatur einen bestimmten Wert haben. Verfasser gelangten zu keinen ganz klaren Zahlen, da bei den erforderlichen hohen Temperaturen immer etwas Kalkstickstoff von den heißeren zu den kälteren Teilen des Apparates sublimiert, jedenfalls geht aber daraus hervor, daß obige Gleichung richtig ist. Bei 1300° ist bei Atmosphärendruck Gleichgewicht vorhanden, wenn das Carbid etwa 85 Proz. der stöchiometrisch möglichen Menge Stickstoff aufgenommen hat. Bei 1200° steigt die Ausbeute auf 90 Proz. Praktisch soll man, um die Reaktion in kurzer Zeit zu Ende zu führen, zuerst auf 1300° erhitzen und dann im Stickstoffstrom auf 1100° erkalten lassen.

Schick und *Aktiengesellschaft für Stickstoffdünger Knapsack* (D. R. P. 242 989) operieren mit dem Zusatz der Halogensalze in der Weise, daß sie dieselben dem Carbid in feuerflüssigem Zustande, wie es aus dem Ofen kommt, beimischen und auf die nach rotglühende Masse Stickstoff einwirken lassen, oder auch nach vorhergehender Zerkleinerung derselben.

Caro (D. R. P. 212 706) empfiehlt den Zusatz von Fluoriden als anregende Mittel. Sie haben den Vorteil der Schwerlöslichkeit und sind deswegen von den anderen Verbindungen später leicht zu trennen, außerdem erhöhen sie

¹ Zft. f. anorg. Chemie 1907, 170.

² Zft. f. Elektrochemie 1907, 101.

³ Zft. f. Elektrochemie 1907, 69.

⁴ Zft. f. Elektrochemie 1908, 565.

⁵ Zft. f. Elektrochemie 1911, 20.

den Schmelzpunkt der reagierenden Mischung und bewirken dadurch, daß diese poröser bleibt.

Besser noch gibt man nach dem D. R. P. 203 308 der *Cyanidgesellschaft m. b. H.*, Berlin, von vornherein dem Calciumcarbid etwas Calciumcyanamid zu. Dasselbe wirkt sehr gut als Aktivator, und man hat den Vorteil, daß man gar keine Fremdkörper in den Kalkstickstoff hineinbringt.

Washburne (amerik. P. 999 071, 1 004 509, 1 004 705) führt die Herstellung von Kalkstickstoff in einem Siebzyylinder aus, der innerhalb eines elektrischen Ofens rotiert, oder er breitet das Carbid auf einem elektrisch heizbaren Roste aus und erhitzt bis zum Eintritt der Reaktion.

Tofani (D. R. P. 246 077) läßt gepulvertes Calciumcarbid in einem Schacht-Ofen frei herniederfallen, wobei es auf seinem Wege durch elektrische Flammbögen oder Widerstandsstäbe erhitzt wird, während ihm von unten Stickstoff entgegenströmt. Die Einrichtung des SchachtOfens zeigt Fig. 49; *c* sind die Heizvorrichtungen, teilweise nur angedeutet, *p* sind vorspringende schräge Platten, welche das Carbid aufhalten und seine Fallrichtung öfters zu ändern zwingen. Das Carbid wird bei *A* aufgegeben und fällt zuletzt in den mit Kühlmantel versehenen Raum *B*, wo es im Stickstoffstrom abkühlt und von Zeit zu Zeit durch einen Schieber entleert werden kann. Der Stickstoff tritt bei *T* ein und verläßt den Apparat oben durch das Rohr *V*. Durch Druck und Geschwindigkeit des Stickstoffstromes läßt sich die Fallgeschwindigkeit des Carbids nach Bedarf regeln.

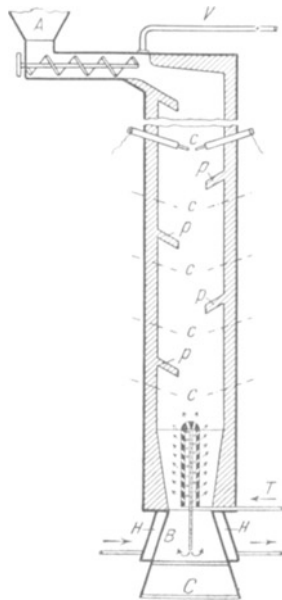
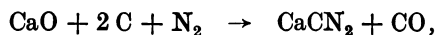
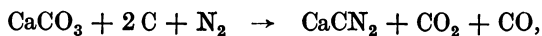


Fig. 49.

Scialoja, Rom (D. R. P. 254 015), leitet in dem Carbid durch Luftzufuhr an einem Punkte durch lokale Verbrennung die Reaktion ein und läßt sie sich dann durch weitere Zufuhr von Stickstoff, angeblich auch von Luft, von selbst weiter vollziehen.

Bonnington und *Akens*, Toronto (Kanada), haben ein amerikanisches Patent (1 021 445) erhalten auf die ja auch schon von *Frank* und *Caro* als möglich angegebene, aber aus praktischen Gründen wieder verlassene direkte Darstellung aus Stickstoff, Kalk, oder kohlensaurem Kalk und Kohle. Da sich dabei immer CO oder CO_2 bildet:



so kann nach den eben zitierten wissenschaftlichen Untersuchungen an eine gute Ausbeute nicht zu denken sein trotz Zusatz von Chlorcalcium und Fluorcalcium, den sich die Erfinder auch noch einmal haben patentieren lassen, und trotz Zufügung von Pech usw. als Bindemittel, die bei dem Verkohlen ein

sehr poröses Material zurücklassen sollen. Auch *Beck*¹ weist schon darauf hin, daß bei der gleichzeitigen Herstellung von Calciumcarbid und Kalkstickstoff in einer Operation nur Produkte von 10 bis 15 Proz. Stickstoff erhalten werden, bei getrennter Operation aber solche von 20 bis 22 Proz. Stickstoff, wie ja auch die von *Caro* veröffentlichten (S. 247) Analysen zeigen.

Über die Unkosten, Kraftbedarf usw. des Kalkstickstoffverfahrens sind nur wenige Angaben veröffentlicht.

Nach *Becks* Angabe aus dem Jahre 1908 sollten damals pro PS-Jahr etwa 1 t Kalkstickstoff gewonnen werden. Die Kosten der Stickstoffabsorption sind nach ihm mit 120 bis 150 Mk. pro Tonne Kalkstickstoff zu veranschlagen. *Siebner* gibt an, daß man nach dem *Frank-Caro*-Verfahren mit einem KW-Jahr etwa 500 k Stickstoff binden, also einen Wert von etwa 600 Mk. schaffen kann.

In Odda, Norwegen, stehen nach *Scott*² 196 Öfen mit 300 k Inhalt, welche durch Wechselstrom auf 800 bis 1000° erhitzt werden. Die Stromeinwirkung dauert 24 Stunden, die Azotierung 35 Stunden.

Die Hauptkosten bestehen selbstverständlich immer in der Herstellung des Carbids. Da die Azotierung desselben eine exothermer Vorgang ist, sind dabei die Kosten für Kraft usw. unerheblich. Der Carbidschmelzprozeß findet jetzt nach *Siebners* Angabe in kontinuierlich arbeitenden Öfen statt, die den alten sog. Blocköfen — Tiegeln mit einer hochziehbaren Kohlenelektrode — ähnlich konstruiert sind, aber am Boden eine seitliche Abstichöffnung haben, durch welche von Zeit zu Zeit das feuerflüssige Carbid abgelassen wird, während von oben beständig Kalk und Koks nachgefüllt werden. Man verwendet heute für die großen Öfen selten noch Gleichstrom, sondern besser Mehrphasen-Wechselstrom, bzw. Drehstrom. Die Größe der Öfen und damit ihre Wirtschaftlichkeit hat beständig zugenommen. Während vor nicht zu langer Zeit schon Öfen mit 100 bis 500 PS für groß galten, sind heute solche mit 10 000 PS und darüber nichts Ungewöhnliches (*Siebner*).

Nach *Serpek*³ gebührt besonders *Helpenstein* das Verdienst die Carbidfabrikation auf eine hohe Stufe der Vervollkommnung gebracht zu haben. Man bedient sich heute elektrischer Öfen bis zu 25 000 KW-Fassung unter restloser Gewinnung des früher verloren gegangenen wertvollen Kohlenoxydgases. Nach *Serpek* soll man mit diesen Öfen 1700 bis 1800 k Calciumcarbid für das PS-Jahr erzeugen können und wahrscheinlich eine Ausbeute von 2000 k Calciumcyanamid für das PS-Jahr, da ja die einmal angeregte Azotierung infolge ihrer exothermen Natur von selbst fortgeht.

Die Kalkstickstoffindustrie hat sich, nachdem in jahrelanger mühevoller Arbeit die entgegenstehenden technischen Schwierigkeiten bewältigt waren, rasch zu großem Umfange entwickelt.

Die erste Fabrik wurde 1905 von einer Tochtergesellschaft der *Cyanidgesellschaft, G. m. b. H.*, Berlin, der *Società Italiana di Prodotti azotati* in Piano

¹ Metallurgie 1908, 504.

² Chem.-Ztg. 1912, 784.

³ Vortrag Wien 1903, l. c.

Tabelle 5 zu S. 212.

Nr.	Land	Ort	Eigentümerin	Gründungs- jahr	Aktien- kapital	Gegen- wärtige Produktion in t	Betriebskraft	Ar- beiter Zahl	
1	Deutschland	Knapsack bei Köln	A.-G. für Stickstoffdünger Knapsack b. Köln	1905 Westeregeln 1910 verlegt	3 600 000 Mk.	10 000	Dampf- turbinen, billige Braunkohlen	30	
2	"	Trostberg (Bayern)	Bayerische Stickstoffwerke München	1911	6 000 000 Mk.	12 000	Wasser	50	
3	"	Mühlthal bei Bromberg	Ostdeutsche Kalkstickstoffwerke und chemische Fabriken, G. m. b. H., Berlin	1908	2 000 000 Mk.	3 000	"	25	
4	"	Groß-Kayna bei Merseburg	Mitteldeutsche Stickstoffwerke, G. m. b. H., Groß-Kayna	1913	1 000 000 Mk.	bis zu 9000	"	80	
5	Norwegen	Odda am Hardangerfiord	North Western Cyanamide Co. Ltd, London	1909	6 000 000 Mk.	23 000	"	50	
6	Schweden	Alby (Carbid works)	" "	1912	"	8 000	"	30	
7	Frankreich	Notre Dame de Briançon	Société des Produits Azotés, Paris	1910	4 000 000 Mk.	7 500	"	50	
8	Fr. Schweiz	Martigny	"	1910	"	7 500	"	30	
9	Italien	Piano d'Orte	Società Italiana per il Carburio di Calcio, Rom	1905	7 000 000 Lire	12 000	"	50	
10	"	Terni	" "	1911	"	"	"	30	
11	"	Saint Marcel (Aoste)	" "	1911	"	2 500	"	50	
12	Dalmatien	Sebenico	Società Anonima per la Uti- lizzazione della Forza Idrauliche della Dalmatia, Triest	1910	12 000 000 Kr.	7 500	"	50	
13	"	Almissa	American Cyanamide Co, Niagara	1912	"	(bis 24 000)	1	40	
14	Amerika	Niagarafalls	"	1910	"	14 000	"		
15	Kalifornien	Nashville	Nippon Chisso Hyrio Kabishiki Kaisha	1913	"	(bis 24 000)	2		
16	Japan	Minamata auf Kiushu	"	1911	"	7 500	"		
Gesamtproduktion 1912/13							114 500 t		

¹ Eröffnung 1914 ² Eröffnung 1915

d'Orte an der wasserkräftigen Pescara, errichtet. Sie arbeitet nach dem *Frank-Caroschen* Verfahren, wie auch die beiden anderen italienischen Fabriken in Terni und Saint Marcel (Aosta), ferner die *Société des Produits Azotés* in Paris mit ihren Fabriken in Notre-Dame de Briançon (Frankreich) und Martigny (Schweiz), die *North Western Cyanamid Co., Ltd.*, London mit den Werken in Odda (Norwegen) und Alby (Schweden), die Fabriken (siehe Tabelle 5, S. 211) in Dalmatien, Amerika und Japan, ferner in Deutschland die *Bayerischen Stickstoffwerke*, München, mit ihrer Fabrik in Trostberg (Oberbayern).

Die *Gesellschaft für Stickstoffdünger*, Westeregeln, welche nach dem *Polzeniuschen* Verfahren arbeitet, wurde ebenfalls 1905 gegründet und 1910 in die *A.-G. für Stickstoffdünger* in Knapsack bei Köln umgewandelt. Von denselben wurden 1913 die *Mitteldeutschen Stickstoffwerke, G. m. b. H.*, Groß-Kayna bei Merseburg, gegründet.

Daß die Kalkstickstoffabriken das Calciumdyanamid z. T. auch auf Ammonsulfat weiter verarbeiten, besprachen wir bereits (S. 107).

Die Verarbeitung und Raffination der Cyanverbindungen.

1. Ferrocyanverbindungen.

Das gelbe Blutlaugensalz.

Das Rohmaterial für Blutlaugensalz bildete früher die Schmelze tierischer Abfälle, oder deren Verkohlungsprodukte, der Tier- und Knochenklohe, mit Pottasche. Wie wir (S. 150) sahen, enthält die Schmelze eine ganze Reihe von Verbindungen, welche voneinander getrennt werden müssen. Zunächst Cyankalium, das beim Auslaugen durch Einwirkung des zugesetzten Eisens und des daraus gebildeten Schwefeleisens in Blutlaugensalz übergeht, dann Pottasche, Schwefelkalium, schwefelsaures Kalium, Rhodankalium, cyansaures Kalium und Phosphate, Silikate usw. Cyansaures Kalium und Rhodankalium werden beim Eindampfen der Rohlauge zum größten Teil zerstört, die übrigen Bestandteile werden durch fraktionirte Krystallisation und Umkrystallisieren voneinander getrennt. Die ganze Operation ist sehr umständlich und mit großen Verlusten verbunden; auch ist es schwer ein reines, von anderen Salzen, besonders Kaliumsulfat, freies Produkt zu erhalten.

Solange man das Blutlaugensalz nur als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Berlinerblau benutzte, konnte diese primitive Fabrikation genügen. Höhere Anforderungen an Reinheit werden schon gestellt, wenn das Blutlaugensalz zur Erzeugung von Blau auf der Faser oder von Cyankalium benutzt werden sollen. In letzterem Falle ist besonders der Gehalt an schwefelsaurem Kali störend. Dies Salz verwandelt sich nämlich durch reduzierende Einwirkung der stets vorhandenen kohligen Substanzen beim Verschmelzen des Blutlaugensalzes zu Cyankalium in Schwefelkalium, welches bei der Anwendung des Cyankaliums durch Bildung von Metallsulfiden in der Galvanoplastik sehr unangenehme Niederschläge hervorruft und bei der Cyanidlaugerei von Edelmetallen Verluste an Metall bedingt.

Wie schon erwähnt, wird das alte Schmelzverfahren heute nicht mehr ausgeübt, und wir sehen deswegen von einer ausführlichen Beschreibung der Raffination bei demselben ab, zumal sie in chemischer Hinsicht sehr wenig Interessantes bietet¹.

Von größter Wichtigkeit ist dagegen auch heute noch die Herstellung von Blutlaugesalzen aus Gasreinigungsmasse. Ja, es ist heute fast die einzige Methode,

¹ Eine ausführliche Beschreibung geben *Fleck*, Die Fabrikation chemischer Produkte aus tierischen Abfällen; *Bolley-Birmbaum*, Technologie; ferner *Robine et Lengeln*, L'industrie des Cyanures; auch *Graham-Otto*, Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie.

nach der Blutlaugensalz gewonnen wird, und es stehen von diesem Rohprodukt so große Mengen zur Verfügung, daß der Bedarf an Ferrocyanverbindungen im allgemeinen damit gedeckt werden kann. Es ist dies um so mehr der Fall, als das Blutlaugensalz als Ausgangsprodukt für Cyankalium kaum mehr in Betracht kommt. Der Blutlaugensalzmarkt ist jedoch ziemlich Schwankungen unterworfen, weil das Färben der Seide mit Berlinerblau, welches ziemliche Mengen konsumiert, den Schwankungen der Mode folgt.

So scheint augenblicklich starke Nachfrage nach Blutlaugensalz zu herrschen, und es werden zeitweilig ziemliche Mengen von Cyankalium anderer Herkunft in Blutlaugensalz übergeführt, um so mehr, da andererseits in Cyansalzen Überproduktion herrscht.

Die cyanhaltigen Gasreinigungsmassen sind in zwei Arten vorhanden, der trocknen Gasreinigungsmasse und dem nassen Cyanschlamm, über deren Gewinnung wir bei der Erzeugung von Cyanverbindungen aus Kohle berichtet haben.

Verarbeitung der trockenen, gebrauchten Gasreinigungsmassen.

In der trockenen ausgebrauchten, an Schwefel und Cyanverbindungen reichen Gasreinigungsmasse findet sich das Cyan schon, wie wir früher sahen, in Form einer Ferrocyanverbindung, nämlich im wesentlichen dem Ferrosalz der Ferrocyanwasserstoffsäure $\text{FeCy}_6 \text{Fe}_2$, neben Ferrocyan-eisenammoniak-doppelsalzen, $\text{FeCy}_6 \text{Fe}(\text{NH}_4)_2$, und ähnlichen Verbindungen, sodann in Form von Rhodanverbindungen. Letztere finden sich, wie wir sahen, besonders in ammoniakhaltigen Massen und entstehen auch auf Kosten der übrigen Cyanverbindungen, wenn bei der „Regenerierung“ alter Massen die Temperatur zu hoch steigt. Folgende Tabelle (nach *Robine* und *Lenglen*, L'industrie des

	Schwefel	Berlinerblau	Rhodan- ammonium	Ammoniak
Lux-Masse	40,75	3,06	5,14	2,23
Raseneisenerz I	30,58	6,30	4,08	0,41
„ II	30,03	8,62	2,12	1,30

cyanures) zeigt die Zusammensetzung einiger Gasmassen. Der Menge nach ist der Schwefel der bedeutendste Bestandteil derselben, doch macht seine Wiedergewinnung in einer verkäuflichen Form viel Schwierigkeiten. Man hat versucht, ihn wiederzugewinnen durch Ausziehen der Massen mit Schwefelkohlenstoff vor der Gewinnung der Cyanverbindungen oder durch Abrösten der nach der Cyanextraktion bleibenden Rückstände und Gewinnung der schwefligen Säure. Die Firma *Kunheim & Co.* ließ sich ein daraufhin zielendes Verfahren patentieren (D. R. P. 26 884). Großen Erfolg scheinen aber beide Verfahren bisher nicht gehabt zu haben, und der Wert der alten Reinigungsmassen richtet sich nach seinem Gehalt an Cyanverbindungen, bzw. an Stickstoff überhaupt.

Bei der Verarbeitung laugt man die Masse zunächst in Holzbottichen mit kaltem Wasser aus, um Ammoniak und Rhodan zu entfernen. Die Holz-

bottiche besitzen über dem Boden eine Filterschicht von Reisig, Holzwolle, Kokslein oder ähnlichen Materialien, auf welchen die Masse ausgebreitet ist. Eine Reihe solcher Bottiche sind zu einer Batterie verbunden, in welcher nach dem Gegenstromprinzip systematisch ausgelaugt wird. Die so erhaltene Lösung wird mit Kalk abgetrieben zur Gewinnung des Ammoniaks. Der Destillationsrest kann auf Rhodansalze verarbeitet werden.

Das Aufschließen des gewaschenen rohen Ferrocyan Eisens erfolgt in der Regel durch Kochen mit Kalkmilch. Nach *Bellowitsch* (D. R. P. 189 664) soll man dabei vorteilhaft Oxydationsmittel, wie Weldonschlamm, zusetzen, *Petri* (D. R. P. 188 902) zieht reduzierende Mittel, H_2S - oder $Ca(SH)_2$ -Lösung vor. Das Aufschließen erfordert anhaltendes Kochen und einen Überschuß an Kalk von etwa 50 Proz. Mit kohlen saurem Kalk oder Magnesit, wie *Valentin* (engl. P. 3908/1874) vorgeschlagen hat, dürfte es praktisch kaum möglich sein, das Ferrocyan aufzuschließen. Als Nebenprodukt gewinnt man dabei etwas Ammoniak.

Die so erhaltene Lösung von Ferrocyan calcium wird in der Regel auf Natrium- oder Kalium-Blutlaugensalz weiterverarbeitet. Das Ferrocyan calcium ist äußerst leicht löslich und krystallisiert schlecht, so daß seine Reindarstellung — in technischem Sinne — Schwierigkeiten bereitet. Es bildet keinen Handelsartikel.

Die Herstellung von Ferrocyan natrium erfolgt in der Regel durch Zusatz von Soda zu der Lösung des Kalksalzes, oder indem man beim Aufschließen der Masse dem Kalk schon Soda zusetzt, also eigentlich mit Natronlauge aufschließt. Es wird von dem ausgeschiedenen kohlen sauren Kalk abfiltriert, und die Lösung im Vakuum zur Krystallisation eingedampft. Die Mutterlaugen werden, solange es geht, bei der Zersetzung des Kalksalzes mit Soda wieder mit zusetzt. Aus zu sehr verunreinigten Laugen fällt man durch Ansäuern und Zusatz einer Eisensalzlösung, z. B. von als Abfallprodukt billig zu beschaffendem Eisen chlorür, Berlinerblau, bzw. Berlinerweiß aus, was immer eine vorzügliche Reinigung ist.

Statt Soda kann man auch schwefelsaures Natron zur Umsetzung des Ferrocyan calciums benutzen, doch ist der entstehende Gips immer eine sehr unangenehme Beigabe, da er überall, wo er nicht soll, auskrystallisiert und Verstopfungen in Leitungen usw. verursacht.

Die Minen von Buchweiler (D. R. P. 155 806) dampfen die Lösungen von Ferrocyan calcium mit Chlor natrium ein, wobei sich durch doppelte Umsetzung Chlor calcium und Ferrocyan natrium bilden, die durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden sollen. Und zwar soll man (D. R. P. 169 292) zuletzt im Vakuum eindampfen. Beim Eindampfen unter Atmosphärendruck scheiden sich zuletzt Doppelsalze, $FeCy Na_2Ca$, aus, bei Eindampfen im Vakuum, also bei niederer Temperatur findet diese Ausscheidung des Doppelsalzes nicht statt.

Heute, wo relativ reine Ausgangsmaterialien zu Gebote stehen und daher ein technisch reines Produkt ohne Schwierigkeiten zu erhalten ist, wird Ferrocyan natrium in großen Mengen fabriziert. Für die meisten Verwendungen ist

das Natriumsalz ebensogut zu gebrauchen wie das Kalisalz und ist natürlich billiger als dieses.

Das Kalisalz ist etwas schwerer löslich und leicht sehr rein zu erhalten. Es wird daher und aus anderen Gründen für die Herstellung feiner Blaus vorgezogen.

Will man die beim Aufschließen von der Gasreinigungsmasse erhaltene Rohlauge von Ferrocyancalcium auf Ferrocyankalium verarbeiten, so kann man sie entsprechend wie bei der Darstellung des Ferrocyanatriums mit Pottaschelösung umsetzen. Gewöhnlich schlägt man jedoch nach dem Vorgange von *Kunheim* und *Zimmermann* (D. R. P. 26 884) einen etwas anderen Weg ein. Wie wir im allgemeinen Teile (S. 37) sahen, bildet die Ferrocyanwasserstoffsäure mit Kalk und Kali ein sehr schwer lösliches Doppelsalz von der Zusammensetzung $K_2CaFeCy_6$. Dasselbe läßt sich nun aus der Rohlauge des Calciumsalzes sehr leicht erhalten, wenn man sie mit einem löslichen Kalisalz, am besten Chlorkalium, versetzt. Das Doppelsalz fällt alsdann, wenn die Lösungen nicht zu verdünnt waren, fast quantitativ als körniger farbloser Niederschlag aus. Derselbe wird abgepreßt oder abgenutscht und durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Kali zu reinem Kaliblutlaugensalz umgesetzt. Der Vorteil des Verfahrens liegt vor allem darin, daß man das Kali-Calciumdoppelsalz infolge seiner Schwerlöslichkeit auch aus ziemlich unreinen Rohlaugen gleich in sehr reinem Zustande erhält. Außerdem spart man dadurch, daß man, dem älteren Verfahren gegenüber, die Hälfte der Pottasche durch das weit billigere Chlorkalium ersetzt, und außerdem dadurch, daß man das Abdampfen großer Mengen dünner Laugen vermeidet.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung von Ferrocyankalium wird durch Eindampfen auf 30 bis 35° Bé gebracht und in Krystallisiergefäßen erkalten lassen. Früher ließ man die Krystallisation in der Ruhe vor sich gehen, wodurch die bekannten großkrystallinischen Aggregate erhalten wurden. Heute zieht man vor, durch Krystallisation in Bewegung das Salz in kleinen Krystallen zu erhalten. Dieselben sind bequemer zu handhaben als das großkrystallinische Salz und leichter in Lösung zu bringen. Auch sollen sie reiner sein. Die großen Krystallaggregate schließen leicht Lauge ein.

Verarbeitung der bei der nassen Reinigung erhaltenen Cyanverbindungen.

Über die Aufarbeitung des Schlammes, der durch Waschen des Gases mit Eisenvitriol und Pottasche, Soda oder Kalk gewonnen wird, ist nichts Besonderes zu sagen. Zum Teil findet sich darin schon das Ferrocyan in Lösung als Kalk-, Kali- oder Natronsalz, z. T. als schwerlösliches Doppelsalz. Man schließt letzteres durch Kochen mit kohlen-sauren Alkalien oder Kalk auf, wobei ev. Ammoniak entwickelt wird, wenn das schwerlösliche Doppelsalz ein Ammoniakdoppelsalz war. Die so erhaltenen Auszüge werden mit dem ursprünglich gelösten Ferrocyan-salz vereinigt und unter Anwendung einer der eben angegebenen Methoden auf reine Salze verarbeitet.

Etwas anders gestaltet sich die Aufarbeitung des nach dem *Buebschen*

Verfahren erhaltenen Cyanschlammes. Derselbe enthält, wie wir oben (S. 159) sahen, Ammoniak- und Cyansalze sowohl in Lösung, wie im Niederschlage.

Gelöst sind im wesentlichen:

Ammonsulfat,
 Ammoniumcarbonat,
 Schwefelammonium,
 Rhodanammonium,
 Ferrocyanammonium;
 ungelöst:
 Ferrocyan-eisen-ammonium ($\text{FeCy}_6\text{Fe}''(\text{NH}_4)_6$),
 Ferrocyan-eisen (Berlinerweiß) $\text{FeCy}_6\text{Fe}_2''$,
 Schwefeleisen.

Man versetzt nun den Schlamm zunächst mit so viel Eisenvitriol, als nötig ist, um alles gelöste Ferrocyan auszufällen, wobei gleichzeitig ein weiterer Anteil des Ammoniaks in Sulfat übergeführt wird. Dabei treibt man durch Erwärmen das flüchtige Ammoniak aus, welches durch Einleiten in Schwefelsäure ebenfalls in Sulfat verwandelt wird, und preßt den nun alles Ferrocyan in unlöslicher Form enthaltenden Schlamm ab. Diese Arbeit wird gewöhnlich schon in den Gasanstalten — wenigstens den größeren — vorgenommen, die ein Interesse daran haben, möglichst wenig Ammoniak mit dem Schlamme zu verlieren, da es darin sich für sie ungünstiger verwertet.

Der Cyanschlamm wandert nun in die aufbereitenden chemischen Fabriken, welche ihn direkt mit Kalk aufschließen, dabei den Rest des in Form unlösliches Doppelsalzes vorhandenen Ammoniaks gewinnen und die erhaltene Lösung nach einer der vorhin beschriebenen Methoden auf reine Blutlaugensalze verarbeiten.

Gutknecht (D. R. P. 170 906) behandelt die Gasreinigungsmassen verschiedener Herkunft zunächst mit 35- bis 40 proz. Schwefelsäure bei 110° , wodurch die Sulfide zersetzt werden. Bei der Verarbeitung des Rückstandes auf Blutlaugensalz soll eine bessere Ausbeute erhalten werden, als wenn man diese Vorbehandlung mit Säure unterläßt.

Erwähnt möge hier werden, daß in neuester Zeit Verfahren auftauchen, welche auf die Gewinnung und Trennung von Ferrocyan- und Rhodanverbindungen überhaupt verzichten und dieselben einfach in Ammoniak überführen¹.

Verarbeitung anderer Cyanverbindungen auf Blutlaugensalz.

Es kommen außer den genannten Rohmaterialien für Blutlaugensalz noch die Rhodansalze als solche in Betracht. Wir haben (S. 182) gesehen, daß eine bedeutende Industrie Cyan in Form von Rhodanverbindungen erzeugt aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak.

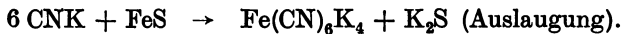
Wie man dieselben auf Cyankalium verarbeitet, haben wir bei der Beschreibung dieses Industriezweiges gesehen.

Man hat aber vielfach, besonders in früherer Zeit, die Rhodanverbindungen auch direkt auf Blutlaugensalz verarbeitet, so bei dem *Gelisschen* Verfahren

¹ Siehe z. B. das franz. P. 454 990 der *Soc. d'éclairage, chauffage et force motrice* S. 106 und das *Burkheisersche* Verfahren S. 85.

durch Erhitzen mit Eisen auf 140 bis 160° (S. 184) und bei dem Verfahren von *Günzburg* und *Tscherniak* durch Erhitzen mit Eisen und Kohle auf schwache Rotglut (S. 185).

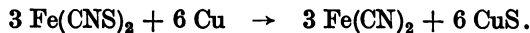
Im Grunde sind diese Umsetzungen wohl darauf zurückzuführen, daß sich zuerst aus den Rhodansalzen durch Entziehung von Schwefel Cyanid und Schwefeleisen bilden. Beim Auslaugen geht dann erst die Bildung von Ferrocyananzahl vor sich, ganz wie bei dem alten Schmelzprozeß für Cyankalium



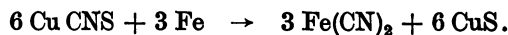
Goerlich und *Wichmann* (D. R. P. 82 081) behandeln die Schmelze zuerst mit Kohlensäure, Luft und Wasserdampf, wobei Pottasche und Schwefel als Nebenprodukte gewonnen werden.

Hetherington und *Mußpratt* (engl. P. 5830/1894) verfahren ähnlich. Sie laugen zunächst mit Wasser aus, filtrieren und leiten Kohlensäure in das Filtrat. Sie wollen auf diese Weise Cyankalium gewinnen. Natürlich werden sie beim Auslaugen der Mischung von FeS + CNK im wesentlichen Blutlaugensalz bekommen. Dasselbe gilt von den übrigen Verfahren, welche Rhodansalze durch Eisen entschwefeln.

Eine direkte Überführung von Rhodaniden in Blutlaugensalz liegt bei dem Verfahren von *Bower* vor (D. R. P. 88 951). Als Entschwefelungsmittel dient hier Kupfer. Erhitzt man eine Lösung von Rhodaneisen mit Kupferpulver unter Druck, so bildet sich Schwefeleisen und Ferrocyanisen (Berlinerweiß), von *Bower* als Eisencyanür aufgefaßt:



Dasselbe findet statt beim Erhitzen von Rhodankupfer mit Eisen bei höherer Temperatur



Bower baut auf diese Reaktionen eine ganz originelle Behandlung des Gaswassers auf (D. R. P. 88 052 und engl. P. 8330/1895). Das Gaswasser wird zuerst mit einem Eisensalz versetzt um alles Cyan in Ferrocyan überzuführen. Dann wird unter Zusatz von Kalk das Ammoniak abdestilliert und aus der filtrierten Lösung, welche die Ferrocyan- und Rhodansalze in Lösung enthält, durch Kupferchlorür das Gemisch von FeCy_6Cu_2 und $(\text{CNS})_2\text{Cu}_2$ ausgefällt. Durch Behandeln mit fein verteiltem metallischem Eisen bildet sich daraus $\text{FeCy}_6\text{Fe}_2 + (\text{CNS})_2\text{Fe} + 4 \text{Cu}$, und durch Erhitzen unter Druck geht dann das Rhodaneisen in Ferrocyanisen über unter Bildung von Schwefelkupfer.

Das rote Blutlaugensalz.

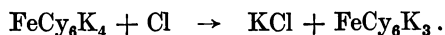
Ferricyanosalze entstehen aus den Ferrocyanosalzen durch Oxydation. Das in dem komplexen Salz vorhandene zweiwertige Eisen wird dadurch in dreiwertiges übergeführt, aber da die Maximalvalenz des Eisens unverändert 6 bleibt, vermag das entstandene FeCy_3 nunmehr nur noch 3 Moleküle KCy

oder äquivalenter Cyanide mit seinen Nebervalenzen zu binden. Es entsteht $\text{FeCy}_3 \cdot (\text{KCy})_3$. Es unterscheiden sich die Ferricyansalze in ihrer Bruttoformel von den Ferrocycansalzen durch den Mindergehalt eines einwertigen Metallatoms, K_3FeCy_6 gegen K_4FeCy_6 .

Die Oxydation der Ferrocycansalze findet schon durch den Sauerstoff der Luft in wässriger Lösung statt, besonders bei verdünnten Lösungen, aber doch nur in geringem Grade, so daß eine technische Ausnutzung dieser einfachen Reaktion ausgeschlossen ist.

Als Oxydationsmittel können dienen die Halogene, Ozon, Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Permanganate und andere in neutraler oder alkalischer Lösung wirksame Oxydationsmittel. Endlich kann auch der elektrische Strom die Oxydationsarbeit besorgen.

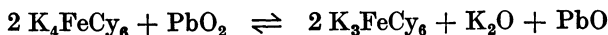
Die älteste technische Methode ist die Oxydation vermittelt Chlor



Sie wird folgendermaßen ausgeführt. Man leitet in eine konzentrierte Lösung von gelbem Blutlaugensalz so lange Chlor ein, bis man mit Hilfe der Reaktion mit Eisenchlorid erkennt, daß kein Ferrocycansalz mehr nachzuweisen ist. Ferrocycansalze geben mit Eisenchlorid bekanntlich einen Niederschlag von Berlinerblau, während Ferricyanverbindungen keine Fällung, sondern nur eine bräunliche Färbung geben. Es kommt sehr darauf an, daß der Prozeß genau zu Ende geführt wird, aber nicht weitergeht. Im ersteren Falle ist es schwer von unverändertem gelbem Blutlaugensalze zu trennen. Bei zu viel Chlor bilden sich grünliche Niederschläge, die schlecht filtrierbar sind. Um die Bildung dieser grünen Verbindung zu hindern, führt man die Oxydation am besten unter Zusatz von etwas Alkali aus. Ein Zuviel ist aber auch hier wieder zu vermeiden, da in stark alkalischer Lösung wieder Rückbildung von gelbem Blutlaugensalz stattfindet.

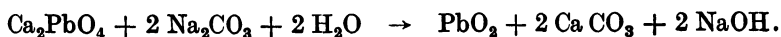
Auch durch Einwirkung von Chlor auf trockenes, gepulvertes gelbes Blutlaugensalz in ähnlicher Weise, wie man Chlorkalk aus Kalk darstellt, kann man Ferricyankalium gewinnen. Es wird durch Umkrystallisieren von dem entstandenen Chlorkalium befreit. Oder man bringt auch gleich das rohe, KCl-haltige Einwirkungsprodukt in den Handel.

Von anderen Oxydationsmethoden hat man besonders diejenige mit Bleisuperoxyd technisch auszugestalten gesucht. Da die Reaktion



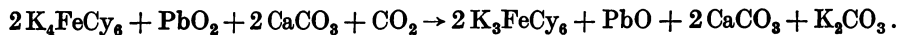
in alkalischer Lösung sehr leicht umkehrbar ist, hatte *Lunge* vorgeschlagen, dieselbe bei Gegenwart von Kohlensäure vorzunehmen.

*Kaßner*¹ empfiehlt ein Gemisch von Bleisuperoxyd und kohlensaurem Kalk, wie es in inniger Mischung am besten durch Erhitzen von Calciumplumbat mit Sodalösung auf 130° erhalten wird



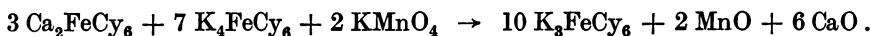
¹ Chem.-Ztg. 1893, 1712, 1794, 1855, 1913.

Das Gemisch wird durch Auslaugen vom Ätznatron befreit und unter Durchleiten von Kohlensäure in eine Lösung von Ferrocyankalium eingetragen.



Das kohlensäure Kalium setzt er mit einer Lösung von Ferricyanalcium zu kohlensaurem Kalk und Ferricyankalium um, so daß schließlich in Lösung nur Ferricyankalium sich befindet.

Auf die Gewinnung reiner Lösungen zielt auch ein Patent der *Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt* (D. R. P. 69014). Danach wird die Oxydation des gelben Blutlaugensalzes bei Gegenwart von Ferrocyanalcium, oder von vornherein mit der Lösung eines Erdalkali-Alkalidoppelsalzes vorgenommen. Der in Lösung gegangene Kalk wird durch Schwefelsäure oder Kohlensäure gefällt



Beck (D. R. P. 81 927 u. 83 966) oxydiert mit Ammonium- oder Natriumpersulfat. Er läßt die Lösungen in solcher Konzentration aufeinander einwirken, daß die Doppelsulfate von Ammonium und Kalium, bzw. von Natrium und Kalium, welche durch Reduktion der Persulfate entstehen, sofort auskristallisieren. Die Reaktion ist ziemlich heftig und muß durch Kühlung gemäßigt werden.

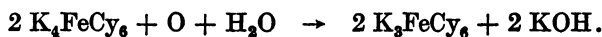
Interessant ist die Beobachtung, daß man mit sog. löslichem Berlinerblau, $\text{FeCy}_6\overset{'''}{\text{FeK}}$, das Ferrocyankalium oxydieren kann (*Williamson*)



Man erhält dabei sehr reine Lösungen, und da die Verbindungen vom Typus des Berlinerweiß sich leicht wieder zu blau oxydieren lassen, wäre hiermit theoretisch eine sehr elegante Methode zur Herstellung von rotem Blutlaugensalz gegeben. Man darf nur nicht vergessen, daß diese Berlinerblaus und -weiß sehr schlecht filtrierbare und auswaschbare Niederschläge sind. Man würde also sehr viel Waschwasser und also sehr verdünnte Lösungen von rotem Blutlaugensalz zu verarbeiten haben. Das ist aber einerseits unbequem und kostspielig, andererseits sind dünne Lösungen von Ferricyankalium ziemlich zersetzlich. Ohne große Verluste würde es also nicht abgehen.

Die alten Methoden scheinen heute durch die elektrolytische Oxydation des gelben Blutlaugensalzes mehr und mehr verdrängt zu werden.

Die Entstehung von Ferricyankalium durch Elektrolyse von gelbem Blutlaugensalz wurde zuerst von *Schlagdenhauffen*¹ beobachtet. An eine technische Ausnutzung der Reaktion konnte man erst denken, als man alkali-beständige Diaphragmen kennen lernte, denn es wird bei der Umsetzung Ätzkali frei:



¹ Jahresber. d. Chemie 1863, 305.

Und wenn die Kathoden- und Anodenflüssigkeit nicht voneinander getrennt werden, tritt bald Rückverwandlung des Ferricyankaliums in gelbes Blutlaugensalz ein unter Bildung von Nebenprodukten wie Berlinerblau, Cyankalium und Cyan.

Die *Minen von Buchweiler* (franz. P. 176 675) trennen Anoden- und Kathodenraum durch poröse Scheidewände; am positiven Pol, wo die Oxydation stattfindet, befindet sich eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz, am negativem Pol Wasser. Hierhin wandert das gebildete Kaliumhydroxyd, und es findet Entwicklung von Wasserstoff statt.

Dubosc (franz. P. 207 193) führt die Elektrolyse bei Gegenwart von Chlornatrium aus und leitet während oder nach der erfolgten Umsetzung einen Strom von Kohlensäure hindurch, um das Kaliumhydroxyd in Carbonat zu verwandeln.

Eine eingehende Untersuchung über die Vorgänge bei der elektrolytischen Oxydation von Ferrocyanalium führte *Grube*¹ aus. Auf die Einzelheiten der sehr interessanten Veröffentlichung können wir hier nicht eingehen; für den praktischen Betrieb ergibt sich daraus, daß man mit Diaphragma bei nicht zu großen Stromdichten mit guter Stromausbeute oxydieren kann, wenn man durch lebhaftes Umrühren der Elektrolyten dafür sorgt, daß bis zuletzt in der Anodennähe genügend $\text{FeCy}^{''''}$ -Ionen vorhanden sind. Anderenfalls wird ein Teil des Stromes unter Sauerstoffentwicklung verbraucht. Gearbeitet wurde mit 0,5 m K_4FeCy_6 -Lösung. Die Ausbeuten bei verschiedenen Stromdichten waren:

Stromdichte Amp/qcm	Gesamtstrom- ausbeute %	g K_4FeCy_6 · 3 H_2O angewandt	Bei Beginn der O_2 - Entwicklung ent- hielt der Anoden- raum noch g K_4FeCy_6 · 3 H_2O	Es wurden mit 100% Strom- ausbeute oxydiert	
				g K_4FeCy_6 · 3 H_2O	% des angew. B_4FeCy_6 · 3 H_2O
0,02	80,57	64,76	7,62	39,14	87,30
0,015	83,06	46,76	5,70	41,01	87,81
0,010	90,49	46,76	3,48	43,28	92,56
0,005	94,51	46,76	2,05	44,71	95,62

Als Anodenmaterial ist am zweckmäßigsten Nickel zu verwenden, sowohl wenn man in neutraler, als wenn man von Anfang an in alkalischer Lösung arbeitet. Es ist im Elektrolyten völlig unlöslich. Bei Arbeiten in alkalischer Lösung ist auch Kupfer verwendbar. Eisen und Blei bedingen eine höhere Anodenspannung für die Oxydation. Die günstigste Temperatur ist 50° C.

Bei abnehmender Konzentration der Lösungen sinkt die Stromausbeute, bei zunehmender Konzentration steigt sie. Arbeitet man an der Anode mit gesättigter Ferrocyanaliumlösung und gibt während des Verlaufes der Oxydation fortwährend festes Ferrocyanalium nach, so beginnt nach einiger Zeit Ferricyanalkalium auszukristallisieren. Man kann dasselbe so durch sachgemäße Leitung des Prozesses in guter Ausbeute und großer Reinheit direkt

¹ Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge (Stuttgart 1913).

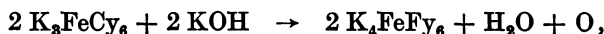
in fester Form gewinnen. was einen großen Vorteil gegenüber der chemischen Oxydationsverfahren bedeutet, bei welchen immer mehr oder weniger verdünnte Ferricyankaliumlösungen erhalten werden, die sich beim Eindampfen leicht etwas zersetzen. Die neben dem festen Ferricyankalium erhaltene stark alkalische Lösung wird am besten auch nicht eingedampft, sondern mit dem schwerlöslichen Kalium-Calcium-Ferrocyanid versetzt unter Durchleiten von Kohlensäure, wobei das Kaliumhydroxyd unter Gewinnung von Ferrocyanalium verbraucht und kohlen-saurer Kalk ausgefällt wird nach der Gleichung:



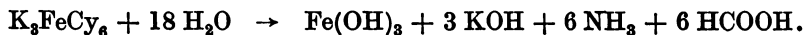
Zur Herstellung von 100 k Ferricyankalium sind 20,37 KW-St. erforderlich, was bei einem, reichlich hoch, angenommenen Preise von 10 Pfg. für die KW-St. 2,04 Mk. ausmacht. Bei Oxydation mit Kaliumpermanganat dagegen, dasselbe zu 76,10 Mk. die 100 k gerechnet, betragen die Oxydationskosten für 100 k Ferricyankalium 12,24 Mk., und wenn man den Wert des Kaliums im Permanganat, der ja der Ferricyankaliumbildung zugute kommt, mit in Anschlag bringt, immer noch 8,83 Mk. Außerdem sind bei dem Permanganatverfahren die Kosten des Eindampfens der Lösung und die dabei unvermeidlichen Verluste in Berechnung zu bringen. Die Oxydation mit Chlor dürfte zwar sehr billig sein, doch ist es nach *Grube* bei diesem Verfahren schwer, ein reines Produkt zu erhalten. Versuche, die Oxydation ohne Diaphragma auszuführen, gaben ungünstige Resultate.

Grube machte im Anschluß hieran noch interessante Beobachtungen über die Zersetzlichkeit alkalischer Ferricyankaliumlösungen.

Es tritt dabei nicht nur eine Reduktion von Ferri- zu Ferrocyanalium unter Entbindung von Sauerstoff ein nach der Gleichung:



sondern auch gleichzeitig und sogar vorwiegend eine Verseifung von Cyangruppen zu Ameisensäure und Ammoniak:



Die gebildete Ameisensäure wird durch das Ferricyankalium weiter oxydiert zu Kohlensäure:



Ferner machte *Grube* die praktisch wichtige Beobachtung, daß die freiwillige Zersetzung von Ferricyankalium in alkalischer Lösung durch die Gegenwart von Ferrocyanalium ganz außerordentlich beschleunigt wird. Außerdem ist die Konzentration der OH'-Ionen dafür maßgebend, also die Menge des vorhandenen KOH. Durch Einleiten von Kohlensäure kann die Zersetzung, wie bekannt, vermindert werden.

Immerhin wird auch so die Zersetzung nicht ganz aufgehoben und läßt sich beim Eindampfen von alkalischen Lösungen niemals ganz verhindern. Die elektrolytische Oxydation in hochkonzentrierter Lösung und unter Nach-

füllen von festem Blutlaugensalz, bei welcher das Ferricyankalium direkt in fester Form erhalten wird, bedeutet deswegen einen großen Fortschritt.

2. Cyankalium und Cyannatrium.

Im Handel kommen Cyankalium und Cyannatrium und Gemische beider Salze vor. Das sog. Cyankalium ist meist mit etwas Natriumsalz gemischt.

Kaliumsalz und Gemische von Kalium und Natriumsalz kommen im geschmolzenen Zustande und mit einem Titer von 98 bis 100 Proz. in den Handel, das Natriumsalz wird zu Briketts gepreßt mit einem Titer von 120 Proz., das synthetische aus Natrium wird geschmolzen mit einem Titer von 128 bis 130 Proz. KCy gehandelt.

Die Titerangabe bezieht sich immer auf den Typ von reinem Cyankalium, d. h. 100 Tl einer 120 proz. Ware sind ihrem Cyangehalt nach gleichwertig 120 Tl. von reinem Cyankalium. Es ist ja nicht gerade sehr wissenschaftlich, aber einmal eingebürgert. Da man in früherer Zeit hauptsächlich Cyankalium fabrizierte, waren die Abnehmer an diesen Handelstyp gewöhnt, und man hat ihn deswegen auch für die Bezeichnung des Gehalts von Cyannatrium beibehalten.

Die geschmolzenen Cyanide sind von rein weißer Farbe und krystallinischem Bruch. Das Natriumsalz wird bei längerem Lagern etwas opak. Beide sind sehr hygroskopisch.

Außer Cyankalium oder -natrium enthält die Handelsware stets etwas Cyanate, Carbonate, häufig Chloride und Sulfate und in der Regel geringe Mengen von Sulfiden. Der Gehalt an letzteren wird vom Käufer nicht gern gesehen, da er bei der Verwendung Veranlassung zur Bildung von Edelmetallsulfiden und also zu Verlusten gibt. Der Gehalt an Sulfiden darf daher einige hundertstel Prozente nicht übersteigen.

Die Sulfide bilden sich durch Reduktion der in den Rohmaterialien enthaltenen Sulfate während des Schmelzprozesses. In brikettierter Ware, die diesen Schmelzprozeß nicht durchmacht, findet man Sulfide deswegen in der Regel nicht.

Für die Verwendung der Cyanide ist es im allgemeinen gleichgültig, ob man Natrium- oder Kaliumcyanid verwendet. Das Auflösungsvermögen für Edelmetalle, was die Verwendung bedingt, ist bei beiden nur von dem Cyangehalt abhängig. Doch wird für die Herstellung galvanischer Metallüberzüge cyankaliumhaltiges Produkt vorgezogen, welches bessere und dichtere Metallniederschläge geben soll, als reines Natriumsalz. Für die Laugerei von Gold- und Silbererzen verwendet man der größeren Billigkeit und der für die gleiche Menge Cyan geringeren Transportkosten halber lieber Natriumcyanid.

Einige der Cyanindustrien erhalten das Cyankalium oder Cyannatrium sofort in marktfähiger Form. So vor allem die vom metallischen Natrium ausgehenden synthetischen Verfahren von *Castner* und der *Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt*. Wie wir bei der Beschreibung dieser Verfahren (S. 179) sahen, findet bei der Einwirkung des Natriumamids auf Kohle, der

zweiten Phase des Prozesses, mit der Bildung auch gleichzeitig eine Reinigung des Cyannatriums statt, indem es durch eine Kohlschicht filtriert.

Man geht ja dort überhaupt von völlig reinen Ausgangsmaterialien, Ammoniak und Natrium, aus, und die Kohle wird vorher durch Extraktion mit Salzsäure sorgfältig von Schwefelverbindungen und anderen schädlichen Salzen befreit.

Das nach diesem Verfahren hergestellte Cyannatrium kommt in geschmolzenen Stücken mit einem Titer von 128 bis 130 Proz. KCy in den Handel. Reines Cyannatrium hat einen Titer von 132,65 Proz. KCy. Das synthetische Cyannatrium mit seinem Titer von 128 bis 129 Proz. KCy ist also ein sehr reines Produkt und enthält nur 2 bis 3 Proz. Verunreinigungen.

Beilby erhielt nach seinem Verfahren (S. 175) aus Pottasche, Kohle und Ammoniak ebenfalls gleich in einer Operation ein handelsfähiges Produkt, worauf er ja gerade besonderes Gewicht legt. Das geschmolzene Produkt ist eine Mischung von Cyannatrium und Cyankalium mit dem Titer von 98 bis 100 Proz. KCy. Vermutlich fand wohl ein Umschmelzen der aus dem Ofen kommenden Rohcyanide und Einstellen auf den richtigen Titer durch entsprechende Zusätze statt.

Die *Straßfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster & Grüneberg* stellen (S. 173) ebenfalls Cyankalium her aus Ammoniak, Pottasche und Kohle, aber mit einem so starken Zusatze an Kohle, daß ein Zusammenschmelzen nicht stattfinden kann. Sie sind daher gezwungen, aus dem Rohprodukt das Cyankalium auszulaugen und die Lauge weiter auf reines Salz zu verarbeiten, was sie in einer Reihe von Patenten beschreiben.

Um eine hochprozentige Ware zu erhalten, ist es nach D. R. P. 133 259 zunächst wichtig, daß die Auslaugung möglichst unter Ausschluß der Luft vor sich geht. Die Kohle nimmt sonst (siehe auch D. R. P. 126 441, S. 174) mit großer Begierde Sauerstoff und andere Gase auf, welche auf das in der Kohle fein verteilte und eine große Oberfläche darbietende Cyankali zersetzend einwirken und auch die Ausbeute beeinträchtigen. Die in dem Ofen hergestellten cyanhaltigen Massen sollen daher sofort unter Ausschluß der Luft in eine Batterie gut verschlossener Gefäße gebracht werden, in denen sie unter Zirkulation der Flüssigkeit einer systematischen Auslaugung unterworfen werden. Durch fraktioniertes Auslaugen bei niederer Temperatur (D. R. P. 125 572) läßt sich das aus dem Rohmaterial erhaltene Salzgemisch, im wesentlichen aus Cyankalium, cyansaurem Kali und Pottasche bestehend, in seine Bestandteile zerlegen. Die Pottasche wird zuerst durch Auslaugen mit wenig Wasser bei Temperaturen unter 60° entfernt, dann bei + 5 bis 18° das Cyankalium ausgelaugt. Zurückbleibt fast reines Kaliumcyanat. Umgekehrt läßt sich (D. R. P. 51 562) das Cyankalium aus seinen Lösungen durch Pottasche aussalzen.

Die Abscheidung des Cyankaliums aus seinen Lösungen erfolgt, wie die folgenden Patente zeigen, durch Eindampfen im Vakuum.

Um 100 proz. Ware aus diesem Cyankali herzustellen, gibt man am einfachsten einen Zusatz von Cyannatrium. Cyannatrium krystallisiert aus

kalten Lösungen mit 2 Mol. Krystallwasser. Um es wasserfrei zu erhalten, dampft die *Straßfurter Chemische Fabrik* (D. R. P. 130 284) die Lösung gemischt mit Kaliumcyanid ein, in einem Verhältnis von mindestens 2 KCN : 1 NaCN. Es fallen dann bei zunehmender Konzentration wasserfreie Gemenge von Kalium- und Natriumsalz mit einem Cyangehalt von etwa 43,5 Proz. aus. Ein derartiges Gemisch wird beim Schmelzen, welches immer mit kleinen Gehaltsverlusten infolge von Oxydation verbunden ist, gerade 100 Proz. Cyankalium liefern, dessen Cyangehalt 40 Proz. beträgt.

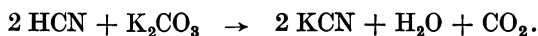
Handelt es sich darum, wasserfreies Cyannatrium direkt aus Lösungen zu erhalten, so ist das einfach dadurch zu erreichen, daß man dieselben bei einer 40° übersteigenden Temperatur bis zur Krystallisation einengt. Das wasserhaltige Cyannatrium, NaCN · 2 H₂O, schmilzt nämlich bei dieser Temperatur in seinem Krystallwasser, und es scheidet sich dabei wasserfreies Salz aus. Die *Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt* (D. R. P. 111 154) benutzt diese Erscheinung, um aus einer Mischung von Soda und Cyannatrium, wie sie beim Verschmelzen von Bariumcyanid mit Soda erhalten wird, reines Cyannatrium zu gewinnen. Sie laugt das Salzgemisch bei etwa 33° aus, wo Cyannatrium viel leichter löslich ist als Soda, läßt durch Erkalten das wasserhaltige Salz auskrystallisieren, erwärmt dasselbe auf 30 bis 40° und schleudert das bei dieser Temperatur ausgeschiedene wasserfreie Salz ab.

Es hat demnach das Ausscheiden wasserfreien Cyannatriums und Cyankaliums aus Lösungen keine Schwierigkeit. Da jedoch eine Zersetzung derselben dabei nicht ganz zu vermeiden ist, hat man verschiedentlich versucht, auf anderem Wege aus Blausäure oder blausäurehaltigen Gasen wasserfreie Salze zu gewinnen.

Wir erwähnten bereits, daß *Bueb* in seinem D. R. P. 104 953 die bei der Vergasung von Schlempe erhaltenen blausäurehaltigen Gase nach dem Passieren der Schwefelsäure in Alkohol einleitet und durch Zusatz von Ätzkali daraus Cyankali abscheidet.

Guignard und *Watrigant* haben sich kürzlich in dem D. R. P. 243 469 wiederum die Abscheidung von Cyankalium durch Einleiten blausäurehaltiger Gase in alkoholische Kalilauge patentieren lassen.

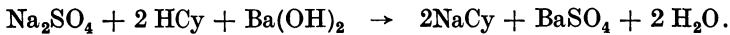
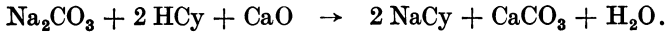
Röder und *Grünwald* (D. R. P. 134 102) lassen Blausäure bei einer zwischen den Schmelzpunkten von Cyankali und Pottasche liegenden Temperatur auf letztere einwirken. Bei dieser Temperatur werden die Carbonate durch die Blausäure zersetzt,



Bei niederer Temperatur und in Lösung findet bekanntlich der umgekehrte Vorgang statt.

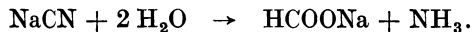
Tscherniak (D. R. P. 160 637) leitet die blausäurehaltigen Gase oder Dämpfe über fein verteiltes kaustisches Alkali bei Temperaturen, welche über dem Verdampfungspunkt des gebildeten Wassers, aber unter dem Schmelzpunkt des Alkalis liegen, z. B. über Ätznatron in Schuppen bei 300 bis 300°.

Für die Entfernung von Carbonaten oder Sulfaten in Lösungen empfiehlt *Tscherniak* (D. R. P. 207 886) folgendes Verfahren. Man versetzt dieselben mit Kalk oder Baryt und leitet Blausäure ein. Es finden dann folgende Reaktionen statt:



Auch die Löslichkeit der Cyanide in flüssigem Ammoniak hat man zur Trennung von anorganischen Salzen, die darin unlöslich sind, benutzen wollen. So *Thomas-Wilton* (D. R. P. 113 675) und *Masow* (D. R. P. 122 825). Letzterer erhitzt zuvor noch mit Soda und Zink, um etwaige Kalksalze in Natriumsalz überzuführen und Cyanate zu Cyaniden zu reduzieren.

Das Trocknen des aus Lösungen abgeschiedenen Cyannatriums oder Cyankaliums muß derartig geschehen, daß der Wasserdampf möglichst rasch und bei niedriger Temperatur entfernt wird, am besten also im Vakuum. Man muß eben immer im Auge behalten, daß Cyanide durch Wasser bei höherer Temperatur zersetzt werden unter Bildung von Ammoniak und Ameisensäurem Natrium:



Die getrockneten, pulverförmigen Cyanide bringt man in dieser Form nicht in den Handel, da der bei der Handhabung desselben entstehende Staub sehr belästigend und bei der bekannten Giftigkeit der Verbindungen auch nicht ungefährlich ist. Man preßt das Cyannatrium oder -kalium entweder zu Briketts oder schmilzt es und gießt es in Formen. Nach Angaben des D. R. P. 129 863 der *Staufurter Chemischen Fabrik* soll sich reines Cyankalium wegen seiner körnigen Beschaffenheit nicht zu genügend festen Briketts verpressen lassen, sehr gut dagegen, wenn man ihm als Bindemittel Cyannatrium beimischt, etwa in dem Verhältnis, wie es nach dem D. R. P. 130 284 (siehe oben) durch gemeinsames Verdampfen von Cyankalium- und Cyannatriumlösung erhalten wird. Der Mehrgehalt des Cyannatriums an Cyan gestattet dabei, auch höher prozentige Waren herzustellen.

Auch die *Chemische Fabrik „Schlempe“*, welche das *Bueb-Reichardtsche* Verfahren zur Gewinnung von Cyanverbindungen aus Schlempe (siehe S. 162ff.) ausübt, ist seit einiger Zeit dazu übergegangen, das Cyannatrium in Brikettform in den Handel zu bringen, und zwar mit einem Gehalt von 120 Proz. KCy. Es fällt dadurch das stets mit Verlusten verbundene und teure Schmelzen weg. Außerdem spart man nicht unerheblich an Frachtkosten bei einer 20 Proz. gehaltreicheren Ware.

Nach dem D. R. P. 192 884 der *„Schlempe“*, bekommt man haltbare Briketts, wenn man den Cyanidlösungen freies Alkali zusetzt und dann in bekannter Weise die Cyanide abscheidet und zu Briketts preßt. Das in den Briketts enthaltene freie Alkali soll das Cyanid vor Zersetzung schützen.

Besonders widerstandsfähige und steinharte Briketts erhält man nach D. R. P. 194 446 derselben Gesellschaft, wenn man die Briketts nach dem

Verlassen der Brikettpresse unter starker Luftleere noch einmal mehrere Stunden erwärmt.

Neben dem Brikettieren wird auch heute noch, wenn auch in stets abnehmendem Maße, das Schmelzen der Rohcyanide ausgeübt.

Die *Straßfurter Chemische Fabrik* beschreibt in dem D. R. P. 128 360 ein Verfahren dafür. Es dient dazu ein Tiegel, welcher durch ein mit einem Filter versehenes Sieb, Netz od. dgl. in eine größere obere und eine kleinere untere Abteilung geschieden ist. Der Tiegel wird in offenem Feuer erhitzt und das Rohcyanid oben eingefüllt. Das geschmolzene Cyanid fließt durch das Filter, auf welchem seine Verunreinigungen zurückbleiben. Die obere Abteilung wird durch Nachgeben von Rohcyanid stets gefüllt gehalten und so das schmelzende Cyanid durch eine Schicht von ungeschmolzenem vor der Berührung mit der Luft geschützt. An der Luft würde das glutflüssige Cyanid sich rasch zu Cyanat oxydieren.

Im übrigen verfährt man im allgemeinen ähnlich, wie bei dem später zu beschreibenden Verschmelzen von Blutlaugensalz auf Cyankalium. Man schmilzt das rohe, gut getrocknete Cyanid in einem Tiegel aus Schmiedeeisen oder Gußstahl nieder, stellt es durch entsprechende Zusätze indifferenten Salze oder, wenn der Titer zu niedrig ist, von hochprozentigen Cyaniden auf den gewünschten Gehalt an KCy ein und schöpft es in einen mit einem Filter versehenen Tiegel. Als Filtriermaterial benutzt man Eisenspäne, Eisenpulver oder am besten schwammiges Eisen, wie es bei der Zersetzung von Blutlaugensalz durch Erhitzen erhalten wird, auch Koks, Holz- oder Tierkohle.

Bei der Giftigkeit der Cyanide sind alle diese Manipulationen natürlich mit der nötigen Vorsicht auszuführen. Der Staub von Cyaniden ist außerordentlich unangenehm, er reizt die Schleimhäute der Nase und des Rachens sehr stark und ruft auch auf der Haut unangenehme Korrosionen hervor. In größerer Menge eingeatmet, ruft der Staub auch Schwindel, Übelkeit und schwerere Vergiftungserscheinungen hervor. Es müssen daher alle Apparate, in denen sich Staub entwickelt, mit guter Entlüftung versehen sein.

Die Überführung von Blutlaugensalz in Cyankalium oder Cyannatrium.

Die Verwandlung von Blutlaugensalz in Cyankalium oder Cyannatrium spielte früher eine große Rolle in der Industrie, solange man noch nicht verstand, Cyanverbindungen direkt in marktfähiger Beschaffenheit zu erzeugen. Die erste Cyanindustrie, das Schmelzen tierischer Abfälle mit Alkali, Eisen und Kohle lieferte als Zwischenprodukt Blutlaugensalz, obwohl primär Cyankalium dabei entstand. Die Gewinnung des Cyans aus den Gasen der trockenen Destillation der Steinkohlen erfolgte in Form von Ferrocyanverbindungen, auch andere Verfahren, wie die Herstellung von Cyanverbindungen aus Schwefelkohlenstoff nach *Gélis*, *Tscherniak* und *Günzburg* und aus Melasseschlempe nach *Bueb* und *Reichardt*, führten zunächst zur Gewinnung von Ferrocyanverbindungen als Zwischenprodukten. Der Grund dafür ist zu suchen einmal in dem Umstande, daß früher für Ferrocyanverbindungen ein größeres Bedürfnis vorlag als für Cyankalium, dann in der Leichtigkeit, mit

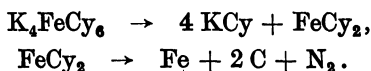
der das Ferrocyan Eisen und die ihm nahestehenden Doppelsalze frei von Verunreinigungen aus cyanhaltigen Rohmaterialien niedergeschlagen werden können. Dazu kam die Scheu, wässrige Lösungen von Cyanalkalien auf üblichem Wege auf festes Salz zu verarbeiten bei der bekannten, aber weit überschätzten Zersetzlichkeit dieser Lösungen.

So kam es, daß früher alles Cyankalium auf dem Umwege über Blutlaugensalz gewonnen wurde.

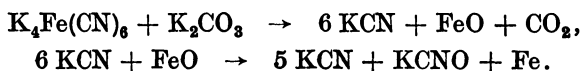
Theoretisch bieten sich für diese Umwandlung zwei Wege: das Erhitzen von Blutlaugensalz auf höhere Temperatur mit oder ohne Zusatz von Alkalimetallen oder deren Hydroxyden und Carbonaten und die Überführung der Ferrocyanwasserstoffsäure in Blausäure durch Destillation von Ferrocyanosalzen mit Mineralsäuren, mit oder ohne Zusatz verschiedener Metallverbindungen. Eine praktische Bedeutung hatte und hat nur die erstere Methode.

Das Verschmelzen von Blutlaugensalz.

Wenn man von Krystallwasser durch vorsichtiges Erhitzen befreites Blutlaugensalz¹ auf Rotglut erhitzt, so zersetzt es sich, indem es in Cyankalium und Cyaneisen zerfällt. Letzteres zersetzt sich in Eisen, Kohlenstoff und Stickstoff



Als Endprodukte erscheinen also Cyankalium, kohlenstoffhaltiges Eisen und Stickstoff. Dabei gehen von den 6 Cyangruppen 2 durch Zersetzung verloren. Um auch diese zu gewinnen, schlug zuerst *Liebig*² vor, das Blutlaugensalz unter Zusatz von Soda oder Pottasche zu schmelzen. Es werden dann die zwei Cyangruppen des entstehenden Cyaneisens an Alkali gebunden. Es tritt nun aber eine Nebenreaktion ein, indem das zuerst entstandene Eisenoxydul 1 Mol. Cyankalium zu cyansaurem Kalium oxydiert:



Es werden also von den sechs Cyangruppen des Blutlaugensalzes schließlich 5 in Cyankalium und eine in cyansaures Kalium übergeführt. Letzteres ist leider wertlos, da eine Trennung technisch nicht möglich ist. Auch verzichtet man aus den oben angeführten Gründen von vornherein auf ein Behandeln der Schmelze mit Lösungsmitteln und verwendet die Schmelze direkt nach der Trennung von dem abgeschiedenen Eisen. Abgesehen von dem Verlust von $\frac{1}{6}$ des Cyans und darüber — denn praktisch gehen bei der Schmelze noch mehr verloren, da teilweise auch die Reaktion nach der Gleichung:



verläuft —, hatte man in dem erhaltenen Produkt einen Ballast von etwa

¹ Wir bezeichnen mit Blutlaugensalz kurzweg Ferrocyankalium oder Ferrocyanatrium.

² *Liebigs Ann.* 41, 285.

30 Proz. fremder Salze. Solange das Cyankalium nur in beschränkter Menge in der Galvanostegie und Photographie gebraucht wurde, fand man sich damit ab. Anders wurde die Sachlage, als durch Einführung der Cyanidlaugerei der Golderze große Mengen Cyankali für Versand auf weitere Strecken verlangt wurden. Wollte das alte Schmelzverfahren nun noch konkurrieren, so mußte es unbedingt dahin streben, ein gehaltreicheres Cyansalz zu liefern.

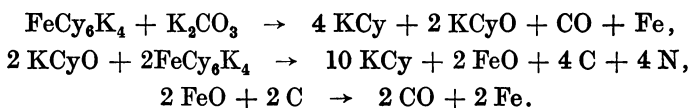
Dies erreichte man dadurch, daß man einmal das alte Kaliumblutlaugensalz durch das Natriumsalz ersetzte. Das Cyannatrium hat bei dem kleineren Molekül prozentual einen höheren Gehalt an Cyan, der allein maßgebend ist. Äquivalente Mengen von Natrium- und Kaliumcyanid stehen im Verhältnis von 100 : 132.

Vor allem suchte man das in der *Liebig'schen* Schmelze enthaltene cyansaure Kalium wieder in Cyankalium zurückzuverwandeln.

Von *Wöhler* war vorgeschlagen worden, der Schmelze Kohlenpulver zuzusetzen. Aber einmal gebildetes cyansaures Kali wird durch Kohle gar nicht so leicht reduziert. Außerdem muß man von der Kohle das geschmolzene Cyankalium abfiltrieren, und je mehr Unlösliches darin vorhanden ist, um so größer sind die Verluste.

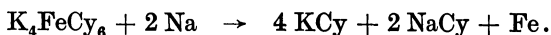
Auch andere Reduktionsmittel, wie Zinkstaub, Rhodankalium, Calciumcarbid, sind vorgeschlagen worden, aber ohne Erfolg. Ihre Einwirkung ist sehr problematisch, und die dadurch in das Cyankalium hineingebrachten Verunreinigungen sind schwer wieder daraus zu entfernen.

Beachtenswerter und originell ist ein Vorschlag von *Adler* (D. R. P. 199 957), durch Blutlaugensalz selbst die Reduktion bewirken zu lassen. Er schmilzt zunächst Ferrocyanid mit Pottasche in gewöhnlicher Weise nieder und trägt dann in kleinen Mengen getrocknetes Blutlaugensalz ein. Dabei sollen sich folgende Reaktionen abspielen:



Es werden also schließlich aus 3 K_4FeCy_6 , entsprechend 18 Cyangruppen, 14 Mol. KC_y erhalten, also ungefähr so viel wie nach dem einfachen *Liebig'schen* Schmelzverfahren, aber das erhaltene Cyankalium enthält keine Beimischung von Cyanat. Theoretisch wenigstens, praktisch hat das Verfahren offenbar keinen Erfolg gehabt.

Eine glatte Bildung von Cyankali oder Natron ohne Beimischung von Cyanat findet dagegen statt, wenn man nach *Erlenmeyer*¹ Blutlaugensalz mit Natriummetall schmilzt.



Nachdem das metallische Natrium von der elektrochemischen Industrie zu sehr billigem Preise geliefert werden konnte, stand der Verwendung für diesen Zweck nichts mehr im Wege.

¹ Berl. Ber. 7, 1840,

Praktisch verfährt man folgendermaßen. Man schmilzt ein Gemisch von Kalium- und Natriumblutlaugensalz, mit etwas Cyankalium der leichteren Schmelzbarkeit wegen versetzt, im Verhältnis von etwa 1 Mol. Blutlaugensalz auf 2 bis 3 Mol. Natrium in einem durch Gas- oder Kohlenfeuer geheizten eisernen Tiegel *A* (Fig. 50) von zylindrischer Form ein, indem man das Verhältnis von Kalium- und Natriumblutlaugensalz so wählt, daß das resultierende Cyanidgemisch in seinem Titer reinem Kaliumcyanid (100 Proz. KCy) entspricht, bzw. etwas höher titriert. Nachdem der Schmelzprozeß beendet ist, wird eine Probe analysiert und dem Gehalt an KCy entsprechend entweder ein indifferentes Salz, wie Chlorkalium, Chlor-natrium oder Soda, oder reines Natriumcyanid, zugesetzt, so daß der Titer nun genau 98 bis 100 Proz. KCy entspricht. Nun wird die Schmelze rasch in den Filtertiegel *B* übergeschöpft. Derselbe besitzt über dem unterem konischen

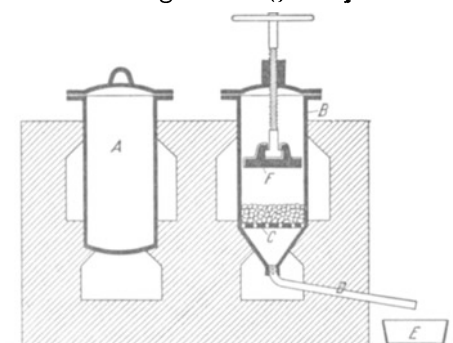


Fig. 50.

Teile ein starkes Eisensieb *C*, auf welchem eine Filterschicht ausgebreitet ist. Als Filtermaterial benutzt man das von einer früheren Schmelze her-rührende schwammige Eisen, welches sich bei der Zersetzung von Blutlaugen-salz bildet. Das klar filtrierte geschmolzene Cyankalium fließt durch das Ablaufröhr *D* in gußeiserne Formen *E*, in denen es erstarrt. Durch Herunter-schrauben des Stempels *F* wird der über dem Filter sich ansammelnde Eisen-schwamm ausgepreßt, um ihn möglichst

von anhängendem Cyankalium zu befreien. Außerdem unterstützt man die Filtration durch Einleiten von Druckluft.

Die Methode ist natürlich auch für das alte *Liebigsche* Schmelzverfahren anwendbar.

Das Abscheiden des Eisenschwamms durch Auspressen wurde zuerst von *Goerlich* und *Wichmann* (D. R. P. 87 724) beschrieben.

Die Methode, Blutlaugensalz mit Natriummetall zu verschmelzen, wurde zuerst von der *Rößler-Haßlacher Comp.* (Newyork) und von der *Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt* ausgeübt.

Statt reines metallisches Natrium anzuwenden, hat man auch vorge-schlagen, Legierungen des Natriums mit Blei für diesen Zweck zu benutzen. Diese Legierungen sind leicht und zu billigem Preise herstellbar. Solche Vor-schläge sind von *Wichmann* und *Vautin* (nach *Robine et Lenglen, L'industrie des Cyanures*) und *Hetherington* und *Hurter* (engl. P. 5832/1894) gemacht. Ob der Preisunterschied groß genug ist, um die Unbequemlichkeit der Anwendung dieser Legierungen auszugleichen, ist wohl sehr fraglich, auch scheint das Verfahren praktische Bedeutung niemals gewonnen zu haben.

Blausäure aus Ferrocyaniden.

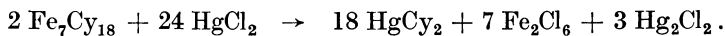
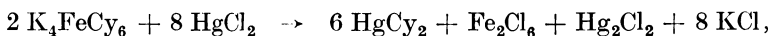
Die Möglichkeit, Blutlaugensalz durch Behandeln mit Säuren unter Bildung von Blausäure zu zersetzen und aus dieser durch Absorption in Alkalien Alkalicyanid zu gewinnen, lag vor. Schon *Scheele* (1782) beschrieb diese Darstellung von Blausäure (siehe S. 30). Einer praktischen Anwendung dieser Reaktion steht entgegen, daß nur die Hälfte des Cyans dabei als Blausäure sich entwickelt, während die andere Hälfte in Form eines unlöslichen und gegen verdünnte Säuren beständigen Ferrocyanisenkalium, des sog. Everittsalzes, zurückbleibt



Man hat versucht, dieses Everittsalz wieder aufzuschließen durch Einwirkung von Alkalien oder alkalischen Erden. Abgesehen davon, daß das eine wesentliche Verteuerung und Komplikation des ganzen Verfahrens bedeuten würde, setzt auch das Everittsalz der Einwirkung der Alkalien ziemlichen Widerstand entgegen. Besser soll dieselbe erfolgen nach dem *Grossmann-Cyanide Patents Syndicate, Limited* (D. R. P. 150 551 u. 153 358), wenn man es mit Alkalihydroxyden oder -carbonaten unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft behandelt, oder wenn man (D. R. P. 156 397) das Everittsalz zunächst durch Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Eisenchlorid, Ferrisulfat usw. unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft zu Berlinerblau oxydiert und dieses dann durch Alkalien, deren Carbonate oder alkalische Erden wieder in lösliches Ferrocyanid überführt.

Die sonst so beständige Ferrocyangruppe läßt sich durch gewisse Schwermetallverbindungen unter Abtrennung des Eisens in Cyanide der Schwermetalle überführen, die nun ihrerseits durch Säuren sich leicht zersetzen lassen unter Bildung von Blausäure. So wird Berlinerblau durch Quecksilberoxyd in Quecksilbercyanid übergeführt unter Abscheidung von Eisenoxyd. Das Quecksilbercyanid, mit Mineralsäuren destilliert, gibt Blausäure. Es ist dies eine seit langem bekannte Reaktion, die quantitativ verläuft und daher auch zur Bestimmung des Cyans in Berlinerblau und Gasreinigungsmasse verwertet wird.

Walther Feld hat diese Reaktion industriell auszunutzen versucht. Nach D. R. P. 141 024 destilliert er die Ferrocyanverbindungen, sowohl lösliche wie unlösliche, mit Quecksilberchlorid unter Zusatz von Säuren. Es spielen sich dabei folgende Umsetzungen ab:

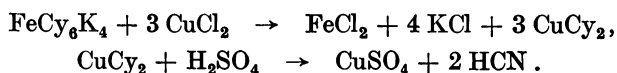


Es wird dabei also ein Teil des Quecksilberchlorids reduziert, welches durch Oxydation regeneriert werden muß. Um eine unangenehme Anreicherung von Alkalisalzen in den regenerierten Laugen zu vermeiden, verwendet *Feld* auch (D. R. P. 147 579) einerseits Calciumblutlaugensalz und zum Zersetzen des Quecksilbercyanids Schwefelsäure, wobei unlöslicher Gips entsteht, der entfernt werden kann. Nach D. R. P. 157 490 oxydiert er die

alkalisch gemachten Blutlaugensalzlösungen mit Quecksilberoxyd, filtriert von dem Eisenoxydniederschlag ab und zersetzt die Lösung des Quecksilbercyanids mit Säuren. In dem Niederschlag findet sich das überschüssige Quecksilberoxyd. Um dasselbe in Quecksilberchlorid zurückzuverwandeln, ohne gleichzeitig die übrigen Oxyde in Lösung zu bringen, erhitzt er mit den Lösungen der Chloride des Magnesiums, Zinks, Aluminiums und Mangans, welche dabei in die entsprechenden Oxyde oder Hydrate verwandelt werden. Um keine Abscheidung von metallischem Quecksilber zu bekommen, oxydiert man am besten vorher die Ferro- zu Ferricyansalzen.

Die Anwendung von Quecksilberverbindungen in derartigen technischen Prozessen dürfte viel zu teuer kommen, denn ohne Verluste geht es dabei doch nicht ab.

Dieselbe Wirkung soll nach *Williams*¹ Kupferchlorid ausüben, wenn man Ferrocyanalkalium mit Schwefelsäure unter Zusatz desselben destilliert:



Und zwar sollen nach dem D. R. P. 224 950 von *Dewrance* und *Williams* geringe Mengen von Kupfersalzen genügen, um sowohl aus löslichen, sowie aus unlöslichen Ferrocyanverbindungen das ganze Cyan in Form von Blausäure herauszudestillieren. Die Blausäure wird dann in Natronlauge oder Kalilauge eingeleitet.

Wenn überhaupt heute noch ein Bedürfnis vorläge, aus Gasreinigungsmassen Cyankalium oder -natrium zu gewinnen, würde das *Williams*sche Verfahren am ehesten Aussicht auf Erfolg haben können, vorausgesetzt, daß die Angaben der Patentschrift nicht zu optimistisch gefärbt sind.

Cyanide aus Metalcyanamiden.

Bei der Einwirkung von Stickstoff auf Carbide der alkalischen Erden entstehen, wie wir sahen (S. 204ff.), Cyanide und Metallsalze des Cyanamids, und zwar entsteht aus Calciumcarbid ausschließlich Calciumcyanamid, der Kalkstickstoff, von der Zusammensetzung $\text{CN} \cdot \text{NCa}$, beim Bariumcarbid dagegen ein Gemenge von Bariumcyanamid und Bariumcyanid.

Während nun die Natrium- und Kaliumverbindungen des Cyanamids durch Einwirkung von Kohle bei Glühhitze glatt in Cyannatrium, bzw. -kalium übergehen,



findet diese Umsetzung in der Erdalkalreihe nicht oder nur unvollständig statt.

Man kann sich aber in der Weise helfen, daß man Calcium- oder Bariumcyanamid mit Alkalien oder Salzen derselben bei Gegenwart von Kohle zusammenschmilzt².

Bei der Einwirkung von Stickstoff auf die Carbide suchten ja *Frank* und *Caro* zuerst überhaupt Cyanide zu gewinnen und arbeiteten, da sie aus Calcium-

¹ Journ. Soc. Chem. Ind., 31, 468—471.

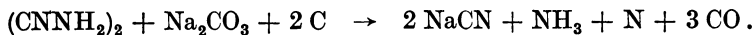
² *Erthwein*, Zft. f. angew. Chemie 1903, 533.

carbid überhaupt kein Cyanid erhielten, zuerst mit Bariumcarbid. Durch Verschmelzen desselben, sowie des Calciumcyanamids mit Oxydan oder Carbonaten der Alkalien (D. R. P. 116 087 und 116 088) werden nach *Frank* und *Caro* in quantitativer Ausbeute Cyanide erhalten. Nach *Erlwein* gelangt man zu demselben Resultate durch Verschmelzen des Kalkstickstoffs mit Kochsalz. Man erhält dabei ein Präparat mit einem Cyankaliwert von 30 Proz., in welchem sich das Cyanid sehr billig stellt und welches als „Cyankaliumsurrogat“, in Ländern mit Goldbergbau fabriziert, eine ausgedehnte Verwendung finden sollte. Man hat von einem solchen aber nie gehört. Einem Transport eines derartigen Präparates steht sein niedriger „Cyankaliwert“ entgegen. Man sucht, wie wir sahen, jetzt nicht nur Präparate mit 100 Proz., sondern mit 120 und 130 Proz. Cyankaliwert herzustellen.

Der Verarbeitung der Rohschmelzen aus Kalk- oder Barytstickstoff und Soda auf reines Cyannatrium in wässriger Lösung stehen ebenfalls große Schwierigkeiten entgegen. Man erhält sehr verdünnte und unreine Lösungen, aus denen man hochprozentiges Cyannatrium nur mit großen Verlusten gewinnen kann. Die Patente der *Stäbfurter Chemischen Fabrik* und der *Deutschen Gold- und Silber-Scheidanstalt* (S. 225) deuten den Weg dazu an.

Um zu reinem Cyannatrium zu gelangen, kann man nach *Erlwein* vom Dicyandiamid ausgehen. Dicyandiamid bildet sich, wenn man wässrige Lösungen von Cyanamid bei Gegenwart alkalischer Substanzen erhitzt. Es kann demnach leicht aus Calciumcyanamid durch Ausziehen mit Wasser und Erhitzen der Lösung erhalten werden.

Die Umsetzung mit schmelzender Soda und Kohle vollzieht sich nach der Gleichung:



Es wird also nur die Hälfte des im Kalkstickstoff gebundenen Stickstoffs als Cyanid gewonnen, ein Viertel als Ammoniak, und das letzte Viertel entweicht als elementarer Stickstoff.

Konkurrenzfähig ist dies Verfahren natürlich nicht, auch nie gewesen.

Eher dürfte schon das Verfahren in Betracht kommen können, die Cyannatrium enthaltende Rohschmelze durch Säuren zu zersetzen und die entwickelte Blausäure in Natronlauge oder Kalilauge aufzufangen und weiterzuverarbeiten.

Eine Fabrikation von Cyankalium oder Cyannatrium nach diesen Methoden hat jedenfalls, wenn sie je bestanden hat, einen durchschlagenden Erfolg nicht gezeitigt.

Krüger (D. R. P. 246 064) bewerkstelligt die Überführung von Cyanamid-salzen in Cyanide durch Erhitzen mit Kohlenstoff und Flußmitteln im elektrischen Ofen. Da die Umsetzung hohe Temperaturen beansprucht, ist ein Tiegelofen mit Außenheizung unpraktisch. Im elektrischen Ofen erfolgt das Zusammenschmelzen rasch, ohne daß Cyanid zersetzt oder verflüchtigt wird, und Ofen- und Tiegelmaterialeiden weniger.

Ascroft (D. R. P. 252 156) gewinnt Alkalicyanid aus Dicyandiamid und

Tricyantriamid, indem er dieselben unter Zusatz von Kohle mit Alkalicyanamid zusammenschmilzt bei Temperaturen von 760 bis 850° C.

Ins Leben getreten sind auch diese Verfahren nicht. Das *Frank-Carosche* Verfahren hat in bezug auf Gewinnung von Cyaniden das nicht gehalten, was man sich anfangs davon versprach. Allerdings hat es mehr als reichlichen Ersatz für diese getäuschte Hoffnung gefunden in der Anwendung des Kalkstickstoffs als Stickstoffdünger.

Beiläufig erwähnt möge werden, daß nach Mitteilung von *Erlwein* das *Frank-Carosche* Verfahren ursprünglich für die Herstellung von Blutlaugensalz berechnet war.

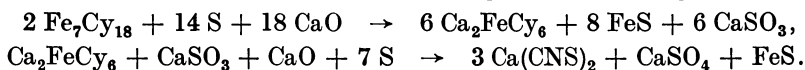
Naef (engl. P. 14 607/1912) führt Kalkstickstoff durch Behandeln mit schwefelabgebenden Substanzen, z. B. mit Polysulfiden, bei Temperaturen bis etwa 450° zunächst in Rhodansalze über und diese dann angeblich durch Kochen mit Zinkstaub in wässriger Lösung in Cyanide, nämlich eine Mischung von Calcium- und Zinkcyanid, welche durch Umsetzen mit Na_2CO_3 in Cyannatrium verwandelt werden. Dieses wird aus der Lösung durch Eindampfen gewonnen. Abgesehen davon, daß man dabei wohl stets nur das schwer weiter zu zerlegende Doppelsalz ZnCy_4Na_2 erhalten wird, geht auch die Hälfte des im Kalkstickstoff gebundenen Stickstoffs als solcher verloren.

3. Rhodankalium und andere Rhodansalze.

Die Anwendung der Rhodansalze ist ganz bedeutend zurückgegangen gegen früher, wo sie im Kattundruck ziemlich ausgedehnte Verwendung fanden und außerdem bei dem Verfahren der *British Cyanides Comp.* und dem *Raschen-Prozeß* der *United Alkali Comp.* das Ausgangsmaterial für die Herstellung von Cyankalium oder Cyannatrium bilden sollten. Die Gewinnung von Rhodansalzen bei diesen und ähnlichen Verfahren aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak haben wir früher ausführlich besprochen. Es bildet natürlich keine Schwierigkeit, aus den bei diesen Verfahren zuerst erhaltenen Lösungen von Rhodanammonium oder Rhodan calcium die übrigen Rhodansalze herzustellen. Da die Rhodansalze meist schon krystallisieren und auch in Lösungen recht beständig sind, lassen sie sich leicht durch Umkrystallisieren in technisch reiner Form gewinnen.

Durch Behandeln mit Eisen können sie auch, wie wir sahen (S. 218), leicht entschweifelt und gleichzeitig in Blutlaugensalz verwandelt werden.

Umgekehrt kann Blutlaugensalz, bzw. die in der ausgebrauchten Gasreinigungsmasse enthaltenen unlöslichen Ferrocycaneisenverbindungen in Rhodan calcium verwandelt werden, wenn man nach *Marasses* (D. R. P. 28 137) die Masse mit Kalkmilch unter Druck erhitzt auf über 100° liegende Temperaturen. Es finden dabei nach *Marasses* folgende Umsetzungen statt:



Nach *Höbbling*¹ ist die Umsetzung vollständiger, wenn man mit Schwefelbarium statt mit Kalk aufschließt.

¹ Zft. f. angew. Chemie 1897, 297.

Die Analyse.

Analyse der Ammoniakverbindungen.

Bei der technischen Analyse der Ammoniakverbindungen handelt es sich naturgemäß hauptsächlich um die Bestimmung des Ammoniaks. Dieselbe geschieht durch Titration mit Normalsäure und Lackmus, oder besser Methylorange oder wohl auch Rosolsäure als Indikator.

Handelt es sich um die Gehaltsbestimmung von Salmiakgeist, so wird dieselbe direkt vorzunehmen sein.

Ammoniaksalze und auch Gaswasser, welches neben freiem und kohlen-saurem Ammoniak noch fixe Ammoniaksalze enthält, und dessen meist dunkle Farbe die Erkennung des Farbenschlages bei der Titration sehr erschweren würde, destilliert man zunächst mit Natronlauge, oder auch Kalk oder Magnesia, um das Ammoniak frei zu machen. Man fängt dasselbe in einem abgemessenen Volumen von Normalschwefelsäure auf und titriert den Überschuß desselben mit Normalnatronlauge zurück.

Die Zahl der dafür vorgeschlagenen Apparate ist Legion. Einen einfachen und praktischen, im rheinisch-westfälischen Industriebezirk gebräuchlichen Apparat beschrieb *Holtkamp*¹. Die einzelnen Gefäße werden durch einfache Schiebeklammern festgehalten (Fig. 51), die Destillierkolben stehen auf Asbestdrahtnetzen. Alles ist von vorn zugänglich und leicht auswechselbar. Eine Batterie von 6 Apparaten erfordert 40×105 cm Grundfläche. Das Auffanggefäß steht in einem Blechkasten mit fließendem Wasser, so daß der stets kalte Inhalt sofort nach Beendigung der Destillation titriert werden kann².

Ein Abdestillieren der mit überschüssiger Natronlauge versetzten Ammoniaklösung bis auf die Hälfte des Volumens genügt, um sämtliches Ammoniak auszutreiben.

Befinden sich in der Begleitung des Ammoniaks andere Stickstoffverbindungen, die durch Natronlauge zersetzt werden, und handelt es sich darum, das Ammoniak für sich zu bestimmen, so destilliert man nicht mit Natronlauge, sondern mit Magnesia.

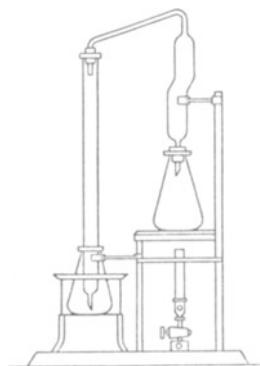


Fig. 51.

¹ Zft. f. angew. Chemie 1913, I, 600.

² Der Apparat wird von der Firma v. Gehrhardt in Bonn auf den Markt gebracht.

Daneben ist dann eine Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl* zu machen.

Unter den sonst vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung von Ammoniak verdient Erwähnung eine von *Winkler*¹ vorgeschlagene. Derselbe absorbiert das abdestillierte Ammoniak durch eine Lösung von Borsäure, welche, obwohl eine schwache Säure, doch das Ammoniak, wenn sie im gehörigen Überschusse angewandt wird, völlig absorbiert. Die erhaltene Lösung von borsauerm Ammoniak kann man direkt mit Säure unter Zugabe von Kongorot oder Methylorange als Indikator titrieren, als ob es eine wässrige Lösung von Ammoniak wäre. Die Borsäure ist eine so schwache Säure, daß sie auf die genannten Indikatoren in bemerkbarer Weise nicht einwirkt. Der Farbenumschlag ist beim Titrieren mit Salzsäure äußerst scharf.

Die Bestimmung der Verunreinigungen von Gaswasser und Ammoniaksalzen, speziell die Bestimmung von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Chlor, Rhodanwasserstoffsäure usw. geschieht nach den üblichen Methoden der quantitativen Analyse. Genaue Anleitung dazu findet sich auch in den Spezialwerken: *Bertelsmann*, Erzeugung des Leuchtgases; *Lunge-Köhler*, Industrie des Ammoniaks; *Großmann*, Das Ammoniak und seine Verbindungen u. a. m. Auch geben die Firmen, welche Apparate zur Verarbeitung von Gaswasser liefern, genaue Analysenvorschriften für die verschiedenen Ammoniakprodukte.

Nicht ganz leicht ist die Bestimmung von Ammoniak neben Methylaminen, Pyridin, Pyrrol und ähnlichen organischen Basen.

Aus derartigen Mischungen kann das Ammoniak durch Fällen mit Quecksilberoxyd und Soda (nach *François*) gefällt werden, wobei Pyridin und Methylamine gelöst bleiben (*Délépine* und *Soret*²). Aus der Quecksilberverbindung kann das Ammoniak durch Destillation mit Jodkalium freigemacht werden. Das Pyridin wird aus der Lösung überdestilliert — seine Salze sind bekanntlich in wässriger Lösung völlig dissoziiert, während es im wasserfreiem Zustande starke Verwandtschaft zur Salzsäure hat — und wird in salzsaurer Lösung aufgefangen und in das Golddoppelsalz übergeführt.

*Gaillot*³ bestimmt Ammoniak neben Aminen auf folgende Weise. Er neutralisiert die Lösung des Gemisches genau mit Säure bei Gegenwart von Phenolphthalein und gibt Formaldehyd, dessen Lösung auch vorher für denselben Indikator neutralisiert sein muß, hinzu. Das Ammoniak wird als unlösliches Hexamethylentetramin gefällt, die mit ihm verbunden gewesene Säure wird frei und kann titriert werden, woraus sich die Menge des verschwundenen Ammoniaks leicht berechnen läßt.

Ähnlich verfährt *Koloman Budai*⁴ zur Trennung von Trimethylamin und Ammoniak. Er titriert auch die mit neutralem Formaldehyd versetzte Lösung der neutralen Chloride mit Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphthalein.

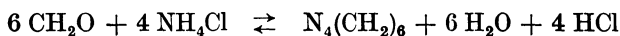
¹ Zft. f. angew. Chemie 1913, I, 231.

² Bull. Soc. Chim. (1911), 9, 707.

³ Ann. Chim. analyt. 1913, 15.

⁴ Zft. f. physiol. Chemie 86, 107.

In neutraler oder schwach alkalischer Lösung findet die Einwirkung von Formaldehyd auf Chlorammon nach der Gleichung



im Sinne von links nach rechts statt, in saurer Lösung von rechts nach links. Nachdem nun so der Gehalt an Ammoniak festgestellt, säuert *Budaï* stark an, dampft auf $\frac{1}{3}$ Vol. ein und destilliert nun unter Zusatz von Natronlauge ab. Es gehen Ammoniak und Trimethylamin über. Die Differenz beider Bestimmungen ergibt den Gehalt an Trimethylamin.

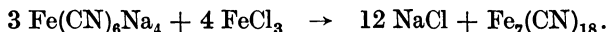
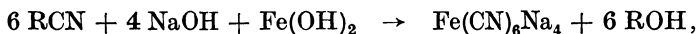
*Houghton*¹ trennt Ammoniak und Pyridin durch Behandeln der Dämpfe mit Hypobromitlösung, welche Ammoniak bekanntlich unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt. Es ist wohl fraglich, ob das Pyridin bei dieser Behandlung völlig unangegriffen bleibt.

*Bayer*² empfiehlt zur Titration des Pyridins als Indikator Ferrirhodanid. Handelt es sich um Bestimmung geringer Mengen Pyridin neben viel Ammoniak, so fällt *Bayer* das letztere als phosphorsaure Ammonmagnesia, destilliert das Pyridin enthaltende Filtrat mit überschüssiger Natronlauge und bestimmt im Destillat das Pyridin mit Hilfe von Ferrirhodanid. Die bekannte rote Farbe des Ferrirhodanids besteht nur bei Gegenwart freier Mineralsäure. In dem Moment, wo nur noch normale Salze des Ammoniaks oder Pyridins vorhanden sind, tritt Entfärbung ein.

Analyse der Cyanverbindungen.

1. Dicyan wird von Alkalihydroxyden unter Bildung von 1 Mol. Cyanid und 1 Mol. Cyanat gelöst, deren Trennung und Bestimmung wir weiterhin besprechen. Von beigemischtem Cyanwasserstoff läßt es sich trennen, wenn man die Gase eine angesäuerte oder neutrale Silbersalzlösung passieren läßt. Cyanwasserstoffsäure wird von derselben unter Bildung von Cyansilber absorbiert, Dicyan geht unzersetzt durch³.

2. Einfache Cyanide. Für den qualitativen Nachweis können verschiedene Reaktionen dienen. Die alte klassische Methode, welche in den meisten Fällen völlig genügt und bei einiger Übung auch eine ungefähre Schätzung kleinerer Mengen von Cyaniden oder von Blausäure erlaubt, ist der Nachweis als Berlinerblau, beruhend auf den zwei Reaktionen:



Man versetzt die Lösung der zu prüfenden Substanzen mit Eisenhydroxydul oder einfacher Eisenvitriol und sodann mit Natronlauge im Überschuß, kocht auf und filtriert die gebildete Lösung von Ferrocyanat ab. Mit Eisenchlorid in neutraler oder saurer Lösung versetzt, gibt die Lösung Berlinerblau. Wo es sich, wie bei der Untersuchung von Abwässern oder Ab-

¹ Journ. Ind. and Engin. Chem. (1909), 1, 698; nach *Lunge-Köhler*.

² Journ. f. Gasbel. 1912, 513.

³ *Wallis*, *Liebigs Ann.* 345, 358.

gasen, um Nachweis sehr geringer Mengen handelt, tut man gut, von den zu verwendenden Reagenzien keine allzu großen Überschüsse zu nehmen. Auch verwendet man zur Fällung des Blaus besser eine angesäuerte Lösung von Eisenvitriol statt Eisenchlorid. Es ist stets im Wasser genügend Sauerstoff vorhanden, um das zuerst gebildete Berlinerweiß in Berlinerblau zu verwandeln, und zarte Färbungen treten schärfer hervor als bei Anwendung von Eisenchlorid, dessen lebhaft gelbe Farbe leicht geringe Spuren von Blau verdeckt.

Handelt es sich darum, Cyanide neben Ferrocyaniden nachzuweisen, so säuert man die Lösung der zu untersuchenden Substanz zuerst an und fällt durch Zusatz von Eisenvitriol oder Eisenchlorid das vorhandene Ferrocyan als Blau, filtriert von demselben ab und verfährt mit dem Filtrat wie oben.

Sehr scharf ist auch der Nachweis als Rhodaneisen. Man führt die Cyanide durch Erhitzen mit Schwefelammoniumlösung und Abdampfen zur Trockene in Rhodansalz über und versetzt in schwach saurer Lösung mit Eisenchlorid, wobei sich die bekannte blutrote Färbung bildet. Sind die zu untersuchenden Lösungen durch Verunreinigungen schon stark gefärbt, so ist die rote Farbe oft schwer zu erkennen, tritt aber scharf hervor, wenn man die Lösung mit Äther ausschüttelt. Das Rhodaneisen wird dann vom Äther mit schön roter Farbe aufgenommen.

Die genannten Reaktionen gestatten noch Bruchteile von Milligrammen nachzuweisen.

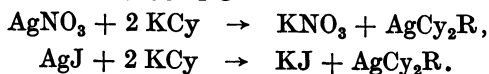
Nach *Link* und *Moekkel*¹ sind die Empfindlichkeiten der verschiedenen Cyanreaktionen folgende:

Als Cyansilber	1 : 25 000
„ Berlinerblau	1 : 50 000
„ Rhodaneisen	1 : 400 000

Die Empfindlichkeit der Silberreaktion ist entschieden unterschätzt, bei richtiger Ausführung ist sie sicher ebenso scharf wie die Blaureaktion.

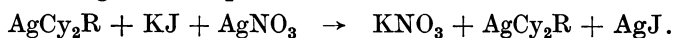
Ein sehr scharfer Nachweis ist auch folgender. Man bereitet eine äußerst verdünnte Lösung von Jodkalium in Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak und setzt dazu einen Tropfen einer ganz verdünnten Silberlösung, so daß eben eine opaleszierende Trübung entsteht. Bringt man nun zu dieser Lösung die zu untersuchende Substanz in klarer Lösung, so löst sich bei Anwesenheit der geringsten Spur von Cyaniden das ausgeschiedene Jodsilber auf, und die Flüssigkeit wird klar.

Die quantitative Bestimmung von Blausäure oder Cyaniden wird gewöhnlich nach der *Liebig-Denigès*schen Methode durch Titration mit Silbernitrat in alkalischer Lösung unter Zusatz von Jodkalium als Indikator ausgeführt. Diese Methode beruht darauf, daß in Wasser unlösliche Silbersalze, mit Ausnahme von Schwefelsilber, durch Cyankalium (oder -natrium) unter Bildung des Doppelsalzes AgCy_2K_2 gelöst werden.



¹ Zft. f. analyt. Chemie **17**, 455.

Wenn man also zu einer mit etwas Jodkalium versetzten Lösung von Cyanalkalien eine Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt zutropfen läßt, wird kein Niederschlag weder von Cyansilber noch von Jodsilber erfolgen, solange noch Alkalicyanid zur Bildung des löslichen Doppelsalzes vorhanden ist. Erst in dem Moment, wo alles KCy zur Bildung von AgCy_2R verbraucht ist, ruft der nächste Tropfen von Silbernitrat eine Fällung von Jodsilber hervor, die sich als gelbliche Opalescenz bemerkbar macht.



Gegenwart von Alkalien oder Ammoniak stört die Reaktion nicht, da Jodsilber in denselben bei einigermaßen verdünnter Lösung völlig unlöslich ist. Ebensowenig schadet Gegenwart von Chloriden, Bormiden, Sulfaten usw.

Nicht ausführbar ist die Titration bei Gegenwart von Sulfiden, da, wie erwähnt, Schwefelsilber in Alkalicyanidlösungen nicht löslich ist. Es fällt daher von Anfang an mit aus und verdeckt die Endreaktion des Cyanalkalis. Man muß die Sulfide deswegen vorher entfernen, was am besten durch Zusatz von etwas frisch gefälltem kohlen-saurem Blei und Filtration geschieht.

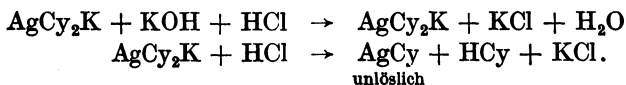
Handelt es sich um Analyse sehr unreiner Produkte, so führt man besser die Cyanide oder die Blausäure auf dem vorher beschriebenen Wege in Blutlaugensalz über und bestimmt dasselbe nach einer der später zu besprechenden Methoden.

Häufig auszuführen ist die Bestimmung von Alkalihydroxyd oder -carbonat neben Cyanid oder in Lösungen desselben. Direkte Titration mit Normal-säure und Indikator ist nicht ausführbar, da das Cyankalium selbst ein stark alkalisch reagierendes Produkt ist und ein scharfer Umschlag bei seiner Gegenwart nicht zu erkennen ist. Es steht in seiner Alkalinität zwischen Soda und Ätznatron.

*Clenell*¹ schlägt vor, die Lösung des Gemisches zunächst mit Silbernitrat bis zur Trübung zu titrieren. In diesem Augenblick ist alles Cyankalium in das neutral reagierende AgCy_2R verwandelt, und man kann nun in bekannter Weise die Alkalien und ihre Carbonate zusammen, oder indem man erst mit Phenolphthalein und dann mit Methylorange titriert, getrennt bestimmen. Sehr scharf ist der Farbumschlag nicht. Einfacher und für technische Zwecke brauchbar ist folgende, bisher nicht veröffentlichte Methode, die Verfasser jahrelang angewandt hat. Allerdings gestattet sie nur die gemeinsame Bestimmung von Ätznatron und kohlen-saurem Natrium. Sie beruht darauf, daß das Doppelsalz AgCy_2R durch Säuren zersetzt wird unter Ausscheidung von unlöslichem Cyansilber. Man titriert die zu untersuchende Lösung mit Silbernitrat bis zur Trübung und führt durch Zusatz eines Tropfens einer verdünnten Cyankalilösung das ausgeschiedene AgCy oder AgJ in Doppelsalz über, so daß man wieder eine klare Lösung vor sich hat, in der alles KCy als AgCy_2R vorhanden ist neben dem zu bestimmenden NaOH und Na_2CO_3 . Setzt man zu dieser Lösung nun eine titrierte Säure, so wird dieselbe zunächst

¹ Chem. News 71, 93.

zur Neutralisation der Alkalien verbraucht, und erst, wenn dieser Punkt erreicht ist, erfolgt Zersetzung des in Lösung befindlichen AgCy_2K .



Sulfide und Sulfate können auf gewöhnlichem Wege in Cyaniden bestimmt werden, ebenso Carbonate.

Etwas umständlicher ist die Bestimmung der Chloride. Bei Fällung mit Silberlösung in salpetersaurer Lösung fallen Chlorsilber und Cyansilber gemeinsam aus. Man kann (nach *Graham-Otto*, Lehrbuch der anorgan. Chem.) das feste Cyankalium zuerst mit chlorfreier Pottasche (2 Tl.) und chlorfreiem Salpeter (10 Tl.) glühen und so das Cyan durch Oxydation zerstören, den Rückstand in Wasser lösen, mit Salpetersäure übersättigen und dann mit salpetersaurem Silber das Chlor als Chlorsilber ausfällen. Die Oxydation in der Schmelze muß mit einiger Vorsicht geschehen, da die Reaktion eine sehr heftige, fast explosionsartige ist.

Polstorff und *Meyer*¹ empfehlen im Anschluß an ihre Untersuchungen über die Einwirkung von Formaldehyd auf Cyankalium einen anderen Weg. Bei dieser Einwirkung entstehen aus dem Cyankalium eine Reihe von Produkten, Glykolsäurenitril, Di- und Triglykolamidsäure und ihre Nitrile, nach *Fransen*² auch Glykolsäure und Glykokoll. Das Cyankalium verschwindet unter Bildung von Produkten, die mit Silberlösung in salpetersaurem Medium keine Niederschläge geben.

Die Ausführung der Analyse geschieht nach *Polstorff* und *Meyer*³ folgendermaßen.

Man versetzt die Lösung des Cyanids mit Natronlauge und setzt unter Kühlung langsam Formaldehyd hinzu, bis die Flüssigkeit dauernd und deutlich nach Formaldehyd riecht. Nun säuert man vorsichtig mit Salpetersäure an und bestimmt das Chlor auf gewöhnliche Weise nach *Volhard* durch Fällern mit einem Überschuß von Silbernitrat und Zurücktitrieren des Silberüberschusses mit Rhodankalium bei Gegenwart von Eisenammoniakalaun als Indikator. Ein Abfiltrieren des AgCl ist nicht nötig, da dasselbe mit Rhodankalium sich nicht umsetzt.

Eine gewöhnliche Verunreinigung des Cyankaliums, wenigstens des geschmolzenen, ist das cyansaure Kalium. Man kann zu seiner Bestimmung von der Löslichkeit des cyansauren Silbers in Salpetersäure Gebrauch machen. Man bestimmt zunächst den Cyanwasserstoff, Cyansäure und Chlor zusammen, indem man in neutraler Lösung mit Silbernitrat fällt und nach *Volhard* das überschüssige Silber zurücktitriert, ein zweites Mal fällt man unter Zusatz von 10 Proz. verdünnter Salpetersäure. Das Cyanat wird dabei zersetzt, und man erhält die Summe der durch Silbernitrat fällbaren Säuren weniger Cyansäure⁴.

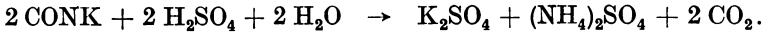
¹ Berl. Ber. 45, 1905.

² Journ. f. prakt. Chemie N. F. 86, 133.

³ Zft. f. analyt. Chemie 51, 601.

⁴ Nach *Victor*, Zft. f. analyt. Chemie 40, 17; *Wild*, Zft. f. anorg. Chemie 1906, 122.

Einen direkten Weg empfiehlt *Thomas Evan*¹. Er destilliert das Gemisch von Cyanid und Cyanat mit verdünnter Schwefelsäure. Letzteres zerfällt dabei in Ammonsulfat und Kohlensäure.



Daneben entwickelt sich natürlich Cyanwasserstoff. Die entbundenen Gase werden in einem Gemisch von kohlensäurefreier Natronlauge und ebensolchem Barytwasser aufgefangen, das ausgeschiedene Bariumcarbonat abfiltriert und gewogen. Zur Kontrolle kann man in dem Destillationsrückstande das gebildete Ammoniak bestimmen. Das scheint allerdings auch nötig, da das Cyankalium schon Carbonate zu enthalten pflegt, und man die daraus entbundene Kohlensäure auf Rechnung von Cyanat setzen würde, oder eine gesonderte Bestimmung desselben vornehmen müßte. Es dürfte deshalb wohl einfacher sein, die Bestimmung der aus dem Cyanat entwickelten Kohlensäure ganz wegzulassen und sich auf die Bestimmung des in saurer Lösung gebildeten Ammoniaks zu beschränken. Diesen Weg empfiehlt *Herting*². Ammoniaksalze sind der Natur der Sache nach in käuflichem Cyankalium oder -natrium nicht enthalten, weder in geschmolzenem noch in brikettiertem.

Die Bestimmung von Cyaniden neben Ferrocyaniden läßt sich nach *Treadwell* durch Titration mit Silberlösung ausführen, wenn die Cyanidlösung alkalisch ist und man 0,1 g Jodkalium derselben zufügt. Ohne diesen Zusatz werden die Resultate ungenau, da Blutlaugensalz auf Cyansilber lösend wirkt, anscheinend durch Bildung komplexer Salze.

Analyse von Ferrocyaniden.

Der qualitative Nachweis von Ferrocyaniden ist äußerst einfach. Ihre Lösung, bei unlöslichen Produkten durch Aufschließen mit Kali- oder Natronlauge in Siedhitze erhalten, gibt, angesäuert und mit einer Lösung von Eisenchlorid versetzt, eine Fällung von Berlinerblau. Bei Gegenwart sehr geringer Mengen scheint das Blau in Lösung zu sein. Nach kurzem Stehen setzt es sich am Boden des Reagenzgefäßes in blauen Flocken ab.

Ferricyankalium gibt, wie bekannt, mit Lösungen von Eisenoxydsalzen, die von Eisenoxydulsalzen frei sind, eine braune Färbung, aber keinen blauen Niederschlag. Einen solchen gibt es dagegen mit Lösungen von Eisenoxydulsalzen.

Wenn es sich daher um den Nachweis von Eisencyanverbindungen handelt ohne Rücksicht darauf, ob Ferri- oder Ferroverbindungen vorliegen, wird man immer gut tun, mit einer Lösung von Ferrosalzen zu reagieren, wie schon beim Nachweis von Cyan mittelst der Berlinerblau-Reaktion ausgeführt wurde.

Die quantitative Bestimmung von Ferrocyanverbindungen kann entweder durch Abscheidung als Blau und Wägen des Eisenoxyds geschehen, welches dieses beim Glühen hinterläßt. Das Blau wird zweckmäßig durch Wiederauflösen und Ausfällen gereinigt. Da das aus Lösungen von Ferro-

¹ Journ. Soc. Chem. Ind. 28, 244.

² Zft. f. angew. Chemie 1901, 585.

cyankalium oder -natrium gefällte Berlinerblau stets alkalihaltig ist, so ist das durch Glühen erhaltene Eisenoxyd auch alkalihaltig und muß sorgfältig ausgewaschen werden. Die Methode ist außerdem zeitraubend und wird in der Industrie wohl kaum noch angewandt.

Meist wird die Bestimmung des Ferrocyan in Reinigungsmassen derart ausgeführt, daß man dieselben mit Natronlauge aufschließt und die in Lösung gegangenen Ferrocyanide mit Kupfersulfat- oder mit Zinksulfatlösung in schwach saurer Lösung titriert, unter Tüpfeln mit 1 proz. Eisenoxydulsulfatlösung als Indikator. Es sind dies die Methoden von *Zulkowsky*¹ und *Knublauch*². Zink- und Kupferferrocyanid sind in saurer Lösung unlöslich. Die ausfallenden Niederschläge sind übrigens keine einheitlichen Verbindungen, sondern enthalten stets Alkali. Man muß daher die Zink- oder Kupfersulfatlösung empirisch mit einer Lösung von reinem Kaliumferrocyanid, $K_4FeCy \cdot 3H_2O$, einstellen, das durch Umkrystallisieren und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur leicht rein zu erhalten ist.

Zu bemerken ist, daß die Titration mit Kupfersulfat bei Gegenwart von Sulfiden nicht ausführbar ist. Diese müssen daher zunächst durch Schüttern der hergestellten Ferrocyanalszlösung mit frisch gefälltem Bleicarbonat gefällt werden.

Am genauesten soll die Methode von *Drehschmidt*³ und *Feld* sein, die auf der bekannten, früher bereits besprochenen (S. 231) Umsetzung von Ferrocyaniden in Quecksilbercyanid und Zersetzen des letzteren durch Mineralsäuren, Auffangen und Titrieren der freigemachten Blausäure beruhen. Wir entnehmen die Ausführung der *Feld*schen Analyse dem Werke von *Bertelsmann*⁴. 0,2 bis 0,5 g Masse verreibt man mit 1 cc Eisenvitriollösung (28 g Vitriol in 100 cc) und 5 cc Natronlauge (32 g NaOH in 100 cc) in einer glasierten Porzellanschale 5 Minuten lang, mischt es mit 10 cc Chlormagnesiumlösung (306 g in 1 l), spült das Ganze mit heißem Wasser in einen Erlenmeyerkolben von 600 bis 750 cc Inhalt, gibt ferner 20 cc Chlormagnesiumlösung und so viel Wasser zu, daß im ganzen 150 bis 200 cc vorhanden sind. Dann kocht man 5 Minuten lang, setzt 100 cc heiße Quecksilberchloridlösung (13,6 g in 1 l) zu und kocht noch 5 bis 10 Minuten.

Nun schließt man den Kolben an eine Destillationsvorrichtung an, in deren Vorlage sich 20 cc Natronlauge (80 g in 1 l) befinden, läßt aus dem Tropftrichter 30 cc Schwefelsäure (110 g in 1 l) zufließen und destilliert 20 Minuten lang. Das Destillat wird nach Zusatz von 5 cc Jodkaliumlösung (12,5 g in 300 cc) mit $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung titriert.

Analyse der Rhodansalze.

Rhodansalze geben mit Eisenoxydsalzlösungen in neutraler oder schwach-saurer Lösung die bekannte tiefrote Färbung, welche dem Ferrirhodanid

¹ Dingl. polyt. Journ. 249, 168.

² Journ. f. Gasbel. 1889, 450; Chem.-Ztg. 1902, 1039.

³ Journ. f. Gasbel. 1892, 221.

⁴ Die Erzeugung des Leuchtgases. Stuttgart 1911.

in Lösung eigen ist und welche der ganzen Gruppe der Sulfoeyanverbindungen den Namen der Rhodanverbindungen eingetragen hat. Die Färbung verschwindet auf Zusatz von viel Wasser, sowie von Phosphorsäure, Oxalsäure und anderen organischen Säuren und wird durch Zusatz von Salzsäure wiederhergestellt. Das Ferrirhodanid ist nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol und Äther leicht löslich, man kann daher auch Ausschütteln mit Äther die Färbung im Äther sichtbar machen was, wie wir früher erwähnten, beim Nachweis von Cyan oder Rhodan in unreinen stark gefällten Lösungen wert voll ist.

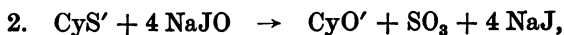
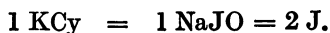
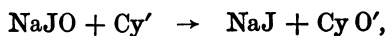
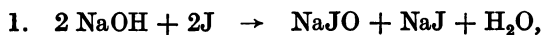
Zur quantitativen Bestimmung kann man die Rhodansalze mit Silberlösung titrieren in saurer Lösung und bei Gegenwart eines Eisenoxydsalzes als Indikator. Sowie alles Rhodan als Rhodansilber gefällt ist, verschwindet die rote Farbe des Rhodaneisens.

Eine andere Bestimmungsmethode, welche besonders bei Gegenwart von Chloriden zu empfehlen ist, beruht darauf, daß Rhodanate durch Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Kaliumpermanganat u. a. m., glatt zu Schwefelsäure und Blausäure oxydiert werden. Die Menge der gebildeten Schwefelsäure ist das Maß für das vorhandene Rhodan. Andere der H_2SO_4 oxydierbaren Schwefelverbindungen dürfen natürlich nicht zugegen sein. Nach *Alt*¹ versetzt man die Lösung der Rhodanate mit Chlorbarium, kocht dann mit einem Überschuß von Salpetersäure und wägt den ausgeschiedenen schwefelsauren Baryt.

Diese Analysenmethode war, beiläufig gesagt, das Vorbild für den sog. *Raschen*-Prozeß der *United Alkali Comp.* zur Herstellung von Cyankalium aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak mit dem Umwege über Rhodan ammonium (siehe S. 189).

Zur Isolierung des Rhodans aus Salzgemischen dient am besten seine Überführung in das schwerlösliche Kupferoxydulsalz. Man erhält dasselbe, wenn man die rhodanhaltige Lösung mit Kupfervitriol und schwefliger Säure behandelt, als weißen sandigen Niederschlag.

Rhodanide lassen sich wie Cyanide übrigens auch durch Jod in alkalischer Lösung bestimmen. Der Schwefel geht dabei in Schwefelsäure über, und die Cyangruppe wird zu Cyansäure oxydiert. *Rupp*² gründet eine Trennung der beiden darauf, daß diese Oxydation bei Rhodansalzen schon in Gegenwart von Bicarbonat stattfindet, während Cyanide nur in ätzalkalischer Lösung durch Jod oxydiert werden.



¹ Berl. Ber. (1889), 22, 3258.

² Archiv d. Pharm. 243, 458.

Man kann danach in ätzalkalischer Lösung zunächst Cyan und Rhodan zusammen bestimmen, dann das Rhodan allein in Bicarbonatlösung. Sind Chloride zugegen, so kann deren Menge bestimmt werden, indem man außerdem noch eine Fällung in saurer Lösung mit Silbernitrat vornimmt, wodurch Chlor, Cyan und Rhodan zusammen gefällt werden. Durch Abzug der ermittelten Gehalte an Cyan und Rhodan bekommt man das Chlor.

Die Stickstoffbestimmung.

In Ammoniaksalzen wird die Stickstoffbestimmung selten auszuführen sein. Die Bestimmung des Ammoniaks, ev. des Pyridins und der aliphatischen Amine genügen in der Regel für die Wertbestimmung der Ammoniakware.

Dagegen wird die Stickstoffbestimmung häufig auszuführen sein in den zur Herstellung von Ammoniak und Cyanverbindungen verwandten Rohprodukten, wie Kohle, Torf, Schlempe u. dgl. und in manchen Fällen auch in Zwischenprodukten, wie Gasreinigungsmasse, Cyanschlamm. Gasreinigungsmasse mit ihrem Gehalt an Ferrocyan-, Rhodan- und Ammoniakverbindungen wird häufig noch nach dem Stickstoffgehalt gehandelt.



Fig. 52.

*Knublauch*¹ veröffentlichte über derartige Stickstoffbestimmungen einige beachtenswerte praktische Winke, von denen wir das Wichtigste hier wiedergeben wollen.

Stickstoffbestimmungen führt man heute ja fast nur noch nach der *Kjeldahl*schen Methode aus. Man kann dabei nach *Knublauch* mit viel weniger Schwefelsäure, als gewöhnlich vorgeschrieben wird, auskommen, wenn man zur Zersetzung Kolben von nebenstehender Form (Fig. 52) mit einem etwa 8 ccm fassenden verjüngten Ansatz verwendet. Es genügen dann für 0,7 bis 1 g Substanz 7 bis 10, höchstens 12 cc H_2SO_4 , statt 20 oder 30, wie *Kjeldahl* vorschrieb. Auch der für schwer zersetzliche Substanzen nötige Zusatz von Quecksilber oder Quecksilberoxyd kann auf 0,25 g reduziert werden.

Beim Destillieren der resultierenden Ammonsulfatlösung mit Natronlauge genügt zur Zersetzung der Quecksilberamidverbindungen ein Zusatz von 0,5 bis 0,6 g Schwefelleber oder 0,2 bis 0,3 g Zinkstaub. Nötig ist, daß eine genügende Menge freies Alkali zugegen sei; bei Anwendung von 0,25 Hg muß die Flüssigkeit etwa 2 Proz. NaOH enthalten.

Bei Gegenwart von Rhodanverbindungen soll man ohne Quecksilber zersetzen, mit Quecksilber bekommt man zu niedrige, Zahlen. Man trägt die Substanz unter Kühlung in Schwefelsäure ein und läßt dieselbe erst einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, ehe man die Zersetzung durch Erwärmen fortführt und beendet.

Dasselbe gilt für lösliche Ferrocyanalze. Bei Berlinerblau schadet der Quecksilberzusatz nicht.

Nach *Knublauch* wird zur Stickstoffbestimmung in Gasreinigungsmasse

¹ Zft. f. angew. Chemie 1913, I, 425.

die Masse zunächst bei 50 bis 60° getrocknet, fein verrieben und in dem beschriebenen Kolben zu 7 bis 10 cc konz. Schwefelsäure gegeben, 5 Minuten unter Kühlung einwirken lassen, dann 15 bis 20 Minuten gelinde erhitzt und etwa 10 Minuten gekocht. Die Zersetzung der Ferrocyanide und Rhodanide ist jetzt als beendet anzusehen. Um andere organische Substanzen sicher zu zersetzen, setzt man nun 0,25 g Quecksilber oder 0,05 g CuO zu und kocht weiter bis zu völliger Entfärbung. Nach dem Erkalten wird mit 20 cc Wasser verdünnt, mit 36 gradiger Natronlauge übersättigt, auf etwa 75 cc verdünnt, Schwefelleber oder Zinkstaub zugegeben und $\frac{2}{5}$ der Flüssigkeit abdestilliert. Das entweichende NH_3 wird, wie üblich, in titrierter Schwefelsäure aufgefangen und bestimmt.

Gute Resultate bei der Stickstoffbestimmung in Reinigungsmasse liefert auch die alte Natronkalkmethode.

Bei der Zersetzung von Kohlen und Koks mit Schwefelsäure tut man nach *Knublauch* gut, zuerst längere Zeit gelinde zu erwärmen. Man vermeidet dadurch, daß die Substanz an den Wänden des Kolbens hinaufklettert und schwer ablösbare Krusten bildet. Zuletzt umhüllt man den Hals des Kolbens mit einem Mantel aus Asbestpappe und erhitzt stark. Dadurch erreicht man, daß etwa angesetzte Krusten durch kondensierte Schwefelsäure abgespült werden.

Analyse von Cyanamid.

Der technische Kalkstickstoff besteht im wesentlichen aus Calciumcyanamid, CaCN_2 ; daneben können außer unverändertem Calciumcarbid und kohlensaurem Kalk auch Umwandlungsprodukte des Calciumcyanamids, nämlich Dicyandiamid und Harnstoff in demselben enthalten sein. Zur Trennung von Cyanamid und Dicyandiamid oder Cyanguanidin dient nach *Caro*¹ am besten das Verhalten der Silberverbindungen.

Lösliche Silbersalze erzeugen in Cyanamidlösungen einen hochgelben amorphen Niederschlag, der in Salpetersäure löslich, in verdünnter Ammoniaklösung dagegen nahezu unlöslich ist. Derselbe besteht im wesentlichen aus Ag_2CN_2 , doch kann dieses nur bei Fällungen in großer Verdünnung durch Zusammenbringen einer ammoniakalischen Lösung von frisch dargestelltem Natriumcyanamid mit Silbernitratlösung rein erhalten werden. Ohne diese Kautelen entstehen Fällungen von wechselndem Silbergehalt, doch wird in ammoniakalischer Lösung stets alles Cyanamid gefällt. Eine Analyse durch Bestimmung des in den Niederschlag eingegangenen Silbers auf direktem oder indirektem Wege führt daher zu unsicheren Resultaten, dagegen kann man aus dem Stickstoffgehalt des Silberniederschlags auf den Cyanamidgehalt schließen. Bei Verwendung von Silbernitrat hält der Niederschlag am Cyanamidsilber hartnäckig Silbernitrat fest, das durch sorgfältiges Waschen mit verdünntem Ammoniak und mit Wasser entfernt werden muß. Besser benutzt man deswegen zur Fällung eine Lösung von Silberacetat, das sich sehr leicht herauswaschen läßt.

¹ Zft. f. angew. Chemie 1910, 2405.

Dicyanamid gibt mit Silbernitrat Doppelverbindungen im Verhältnis von 1 : 1, 2 : 1 und 3 : 1 Molekülen. Die Verbindung $C_2N_4H_4 \cdot AgNO_3$, mit Kalilauge behandelt, liefert eine weiße, in Alkalien unlösliche, in Ammoniak leicht lösliche und in der Hitze auch in Salpetersäure lösliche Verbindung, welcher die Formel $C_2H_3N_3Ag$ zuzukommen scheint. Auch diese Verbindung ist schwer von konstanter Zusammensetzung zu erhalten, aber immerhin liegt die Sache auch hier so, daß aus ätzalkalischer Lösung das Dicyandiamid durch Silbersalze völlig gefällt wird. Eine Stickstoffbestimmung des so erhaltenen Niederschlages gestattet also auch hier wieder einen Rückschluß auf die Menge des vorhandenen Dicyandiamids.

Praktisch gestaltet sich danach die Bestimmung von Cyanamid und Dicyandiamid folgendermaßen.

Es wird eine kalte Lösung hergestellt von 10 g Kalkstickstoff (= etwa 2 g N) in 500 cc Wasser. Eine abgemessene Menge dieser Lösung wird mit Ammoniak versetzt, bis sie stark danach riecht, und mit Silberacetatlösung im Überschuß versetzt. Diese Silberlösung wird bereitet durch Übergießen von 100 g Silberacetat mit 400 cc 10 proz. Ammoniak und Auffüllen mit Wasser auf 1 l.

Der Niederschlag von Cyanamidsilber wird auf ein N-freies Filter gebracht, mit Wasser gewaschen, bis keine Ammoniaksalze mehr ablaufen, getrocknet und nach *Kjeldahl* der Stickstoff bestimmt, woraus der Cyanamidgehalt zu berechnen ist.

Ein aliquoter Teil des Filtrats wird mit 10 proz. Kalilauge im Überschuß versetzt und so lange gekocht, bzw. auf ein kleines Volumen eingeeengt, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Der gefällte Niederschlag wird auf ein N-freies Filter gebracht, im Vakuum getrocknet, mit Wasser etwas nachgewaschen und der Stickstoff nach *Kjeldahl* bestimmt. Daraus berechnet sich der Gehalt an Dicyandiamid.

Etwa vorhandenen Harnstoff kann man im letzten Filtrat bestimmen indem man das Silber durch H_2S ausfällt, diesen durch Kohlensäure verjagt und im Filtrat den Stickstoff bestimmt.

Etwa vorhandene Cyanide schlägt *Caro* vor nach der Methode von *Feld*¹ zu bestimmen, indem man 1 bis 2 g Substanz mit Bleinitrat kocht, die destillierte Cyanwasserstoffsäure in Ätznatron auffängt und mit $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung unter Zusatz von Jodkalium titriert.

† *Monnier*² bestimmt das Cyanamid im Kalkstickstoff auf die Weise, daß er es durch Behandeln mit Säuren in Harnstoff überführt und letzteren mit unterbromigsaurem Natron zersetzt und den gebildeten Stickstoff mißt. Bei der Bestimmung des Gesamtstickstoffs nach *Kjeldahl* fand er unter Zusatz von Salicylsäure und Thiosulfat etwa 1 Proz. Stickstoff mehr als nach der gewöhnlichen *Kjeldahl*-Methode.

*Stutzer*³ widerspricht diesen Behauptungen *Monniers*.

¹ Journ. f. Gasbel. 1903, 564.

² Chem.-Ztg. 1911, 601.

³ Chem.-Ztg. 1911, 694.

Einige von *Caro* ausgeführte Analysen ergaben folgende Werte für den Stickstoffgehalt:

Nr.	Gesamtstickstoff	Löslicher Stickstoff	Als Cyanamid	Als Di-cyandiamid	Als Harnstoff	Unlöslich
1	21,28	20,51	19,62	0,12	0,77	0,70
2	21,28	20,55	19,60	0,11	0,72	0,78
3	21,28	20,60	19,70	0,13	0,80	0,65
4	21,28	20,55	19,74	0,12	0,71	0,73

Verwendung und Verbrauch.

1. Ammoniakverbindungen und Kalkstickstoff.

Über die Anwendung und Bedeutung des Ammoniaks und verschiedener Ammoniaksalze in Industrie und Haushalt haben wir bei den einzelnen Ammoniaksalzen bereits gesprochen.

Es möge daran erinnert werden, daß Salmiak beim Löten, in der Verzinkerei, für galvanische Elemente, in der Färberei und der Pharmazie, Ammoniumnitrat vor allem als Sprengstoff, kohlen-saures Ammoniak als Backpulver, Salmiakgeist in Wollwäscherei, Seidenwäscherei und chemischer Industrie, besonders bei der Fabrikation der Ammoniaksoda wasserfreies, unter Druck verflüssigtes Ammoniak zum Betriebe von Kältemaschinen und demgemäß zu Kühlzwecken, Konservierung von Fleisch, Fisch und anderen Nahrungsmitteln Verwendung finden. Es ist, wie man sieht, ein ausgedehntes Verwendungsgebiet, und wenn auch die Produktionsverhältnisse im einzelnen sich schwer übersehen lassen, da diese Salze in den großen Industrieländern überall zu eigenem Verbrauch hergestellt werden und nur ein Bruchteil zum Export gelangt und damit der statistischen Kontrolle zugänglich wird, so steht jedenfalls so viel fest, daß die Herstellung dieser Ammoniaksalze zu den bedeutenderen chemischen Industrien gehört.

Und doch erreichen alle diese Ammoniakverbindungen zusammengenommen noch nicht die Bedeutung des Ammoniaksalzes, welches in der Landwirtschaft als Stickstoffdünger verwendet wird, nämlich des Ammoniumsulfats. Seine Bedeutung liegt nicht nur in dem Geldwerte seiner Produktion, sondern in seinem kulturellen Werte als Pflanzennahrungsmittel. Es bildet ein wichtiges Glied in der Familie der Düngemittel, welche uns die Möglichkeit gewähren, dem Ackerboden die durch den landwirtschaftlichen Betrieb entzogenen Stoffe, welche die Pflanze zum Leben bedarf, wieder zuzuführen und so einen intensiven und gewinnbringenden Betrieb zu ermöglichen, wie ihn die moderne Weltwirtschaft erfordert.

Die Anwendung der Düngemittel in der Landwirtschaft ist uralte, und gerade die Zufuhr von Stickstoff ist seit unvordenklichen Zeiten durch das Düngen mit Stallmist in unbewußter Weise ausgeführt worden. Bekannt sind die großartigen Bewässerungsanlagen der alten Ägypter, welche den befruchtenden Nilschlamm über ihre Felder leiteten. Das Mergeln des Bodens war schon den alten Römern bekannt. Durch die Brachwirtschaft und die Dreifelderwirtschaft gab man dem erschöpften Boden Gelegenheit, sich an Nährstoffen wieder anzureichern.

Aber es fehlte die Erkenntnis, worauf die Wirkung des Düngers beruhte, welches der Grund der Verarmung des Bodens war, es fehlte überhaupt die Erkenntnis, daß das Wachstum der Pflanze auf Nahrungsaufnahme beruhe, und daß diese Nahrungsaufnahme und Verarbeitung eine Summe chemischer Prozesse sei, die wie andere chemische Prozesse mit Reagenzglas und Wage verfolgt werden können.

Man blieb völlig im Dunkeln über die Grundbedingungen gedeihlicher Landwirtschaft, und es konnte nicht ausbleiben, daß infolge verfehlter Bewirtschaftung ganze Landstreifen verödeten und infolge der Erschöpfung des Bodens ganze Völker zugrunde gingen (*Liebig*).

Die Entwicklung der wissenschaftlichen Chemie in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts schaffte hier Wandel. *Wöhler* hatte festgestellt, daß organische Verbindungen, deren Erzeugung man bis dahin der rätselhaften „Lebenskraft“ zuschrieb, im Laboratorium durch einfache chemische Umsetzungen aus nichtorganisierten Stoffen erzeugt werden könnten. Die Entwicklung der organischen wie der anorganischen Chemie ging mit raschen Schritten vorwärts.

Liebig war es dann, der die Chemie hinausführte in Feld und Wald und durch seine bahnbrechende Arbeit: „Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie“ die Möglichkeit zeigte, die physiologischen Vorgänge im Pflanzen- und Tierkörper chemisch zu erklären und auch chemisch zu beeinflussen.

Er erschloß dadurch der Chemie eines seiner wichtigsten Anwendungsgebiete und wurde der Begründer der Düngemittelindustrie. *Liebig* und seine Schüler erkannten bald, daß unter den Stoffen, welche die Pflanze zu ihrer Entwicklung nötig hat, die sie aber nicht immer im Ackerboden vorfindet, Phosphorsäure, Kali und assimilierbare Stickstoffverbindungen obenan stehen. Der Stickstoff der Atmosphäre, welcher den Pflanzen ja in unbegrenzter Menge zur Verfügung stehen würde, ist bekanntlich für die meisten der pflanzlichen Gebilde nicht assimilationsfähig und daher wertlos.

Durch den Stalldünger werden dem Ackerboden wieder Stickstoffverbindungen, die ihm in Form von Futtermitteln entnommen waren, zugeführt, sie machen einen Kreislauf vom Boden in die Pflanze, von der Pflanze in den Magen und die Entleerungen der Tiere und von da wieder in den Boden durch. Aber viel geht begrifflicherweise in diesem Kreislauf verloren oder kommt wenigstens dem Ackerboden nicht wieder zugute, dem er entstammt. Daher die ohne rationelle Kultur bald eintretende Verarmung des Bodens.

Hier hat nun die Industrie der künstlichen Düngemittel einzusetzen und dementstreichend hat sie sich auch entwickelt.

Phosphate werden im Mineralreich in großer Menge gefunden, herstammend zum großen Teil aus den Leibern einer untergegangenen Pflanzen- und Tierwelt. Einer noch lebenden Tierwelt entstammt der früher viel verwandte Guano, die Anhäufung von Exkrementen von Seevögeln. Er kommt besonders an den südamerikanischen Küsten vor, kann aber den Bedarf an Phosphaten schon lange nicht mehr decken. Daneben liefert die Eisenindustrie große Men-

gen von Phosphaten, insofern sie phosphorhaltige Eisenerze verarbeitet und nach dem Verfahren von *Thomas* und *Gilchrist* durch basische Zuschläge und gleichzeitiges Einblasen von Luft in das geschmolzene Eisen den in ihm enthaltenen und für die Qualität des Eisens sehr schädlichen Phosphor in Phosphorsäure und phosphorsauren Kalk verwandelt. Es bildet sich die sog. Thomasschlacke. Diese Phosphate, im wesentlichen dreibasischer, unlöslicher phosphorsaurer Kalk, werden durch Behandeln mit Schwefelsäure in löslichen, sauren phosphorsauren Kalk verwandelt, das sog. Superphosphat, welches eine ausgedehnte Verwendung als Düngemittel findet.

Die Weltproduktion an Phosphaten betrug nach *Kubierschky*¹ in t:

	Guano	Mineralphosphate	Thomas-schlacke	Superphosphate
1900	—	—	1 561 000	4 620 690
1901	—	—	1 490 000	4 632 093
1902	—	—	1 808 000	4 889 820
1903	—	2 434 000	2 244 000	5 130 900
1904	—	2 462 000	2 103 000	5 863 500
1905	68 000	3 956 000	2 318 000	6 281 024
1906	59 000	4 116 000	2 560 000	6 463 440
1907	82 000	4 738 000	2 747 000	8 003 880
1908	49 000	5 317 000	2 522 000	9 158 300
1909	28 000	5 012 000	2 892 000	8 710 200
1910	32 000	5 345 000	3 624 000	9 604 260
1911	69 587	6 055 000	3 486 000	—
1912	—	6 000 000 (geschätzt)	—	—

Der Bedarf an Kali wird hauptsächlich bergmännisch gedeckt. Das einzige bedeutende Kalivorkommen liegt bekanntlich in Deutschland, vorzüglich in Anhalt, Provinz Sachsen und Hannover und wird seit Anfang der sechziger Jahre auf die von *Adolph Frank* gegebene Anregung hin in großartigem Maßstabe ausgebeutet. Die Gesamtförderung an Kalisalzen betrug nach *Kubierschky* in t:

In den Jahren	Gesamtförderung	Durchschnittliche Jahresförderung
1861 bis 1865	284 969	56 993
1866 „ 1870	990 591	198 118
1871 „ 1875	2 253 984	450 797
1876 „ 1880	3 489 463	697 892
1881 „ 1885	5 206 887	1 041 377
1886 „ 1890	5 767 925	1 153 585
1891 „ 1895	7 448 998	1 489 799
1896 „ 1900	11 461 886	2 292 377
1901 „ 1905	19 292 125	3 658 425
1906 „ 1910	32 025 812	6 405 162
1911	9 706 507	—
1912	11 070 014	—

¹ Zft. f. angew. Chemie 1913, 721.

Der Stickstoffbedarf der Landwirtschaft wird, außer der Stalldüngung, aus verschiedenen Quellen gedeckt: Knochenmehl, Guano, Chilisalpeter, Ammonsulfat; dazu sind in jüngster Zeit gekommen zwei aus Luftstickstoff hergestellte Produkte: der synthetische Kalksalpeter („Norgesalpeter“) und der Kalkstickstoff (Calciumcyanamid). Knochenmehl und Guano sind gleichzeitig Phosphorsäuredünger. Ihre Menge ist bei dem heutigen Bedarf ungenügend, und sie spielen daher nur noch eine sehr untergeordnete Rolle.

Der am meisten angewandte Stickstoffdünger ist auch heute immer noch der Chilisalpeter, das salpetersaure Natron. Seine Verwendung geht bis in den Anfang der dreißiger Jahre des vorigen Jahrhunderts zurück. Der Verbrauch hielt sich bis Ende der sechziger Jahre unter 100 000 t und fing besonders seit Mitte der achtziger Jahre rapide an zu steigen. Im Jahre 1912 erreichte er die schwindelnde Höhe von rund 2½ Millionen Tonnen (siehe Fig. 53).

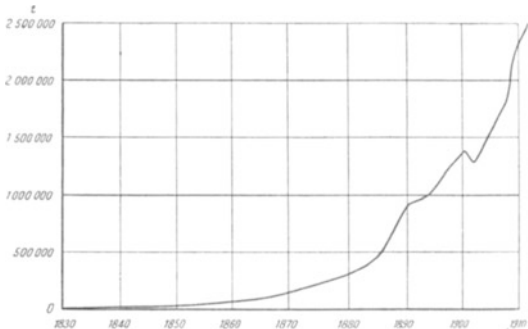


Fig. 53.

Der Verbrauch Deutschlands an Salpeter betrug:

1893	351 168 t	1903	449 547 t
1894	369 344 t	1904	485 097 t
1895	446 577 t	1905	571 140 t
1896	439 950 t	1906	571 119 t
1897	454 029 t	1907	568 416 t
1898	412 070 t	1908	580 908 t
1899	513 034 t	1909	637 431 t
1900	470 386 t	1910	722 921 t
1901	516 088 t	1911	702 986 t
1902	452 287 t	1912	785 467 t

Davon sind für industrielle Zwecke — Fabrikation von Salpetersäure, Nitrit, usw. — etwa 15 bis 20 Proz. der Gesamtmenge an zu setzen; der Rest kommt der Landwirtschaft zugute.

Der Chilisalpeter wird direkt von der Pflanze als solcher aufgenommen, er wirkt daher sehr rasch und ist deswegen und auch aus anderen Gründen in der Landwirtschaft unter gewissen Umständen nicht zu entbehren. Er wird dagegen leichter aus dem Boden ausgewaschen als Ammoniakdünger.

Neben dem alten Chilisalpeter gewinnt neuerdings der synthetische oder „Norge“-Salpeter immer mehr an Boden. Derselbe besteht bekanntlich aus salpetersaurem Kalk und wird aus der durch Verbrennung von Stickstoff nach dem *Birkeland-Eydeschen* oder nach dem *Schönherrschen* Verfahren gewonnenen Salpetersäure durch Absättigung mit Kalk erhalten. Die jetzt im Betriebe befindlichen Anlagen, die in Notodden und die erste Stufe der

Rjukananlagen haben eine jährliche Gesamtproduktion von 100 000 t. Nach dem Ausbau der zweiten Stufe des Rjukan wird dieselbe auf 200 000 t, nach Fertigstellung der Anlagen am Tyin und Martre, voraussichtlich im Jahre 1916 auf 300 000 t belaufen¹.

Nächst dem Chilisalpeter ist der wichtigste Stickstoffdünger das Ammoniumsulfat. Seine Anwendung ist jüngerer Datums als die des Salpeters, seine Herstellung wurde erst in den sechziger Jahren aufgenommen. 1871 betrug die Weltproduktion 42 500 t². Und zwar fabrizierten:

England	20 000 t
Frankreich	15 500 t
Holland und Belgien	2 500 t
Deutschland	5 000 t
Andere Länder	2 500 t
	<hr/>
	42 500 t

In den achtziger Jahren, vor Einführung der Nebenproduktkokerei, wurden in Deutschland

in Deutschland	18 000 t
„ England	100 000 t

hergestellt.

Mit Einführung der Gewinnung der Nebenprodukte in den Kokereien beginnt dann das immer mächtiger werdende Anschwellen der Produktion besonders in Deutschland und England, in jüngster Zeit auch in Nordamerika.

Jetzt werden in Deutschland etwa 450 000 t in Kokereien und 40 bis 50 000 t in Gasanstalten gewonnen, die Kokereien decken also 90 Proz. der Gesamtzeugung.

Nachstehende Tabellen, die ich der *Deutschen Ammoniak-Verkaufs-Vereinigung, G. m. b. H.*, Bochum, verdanke, zeigen Produktion und Verbrauch Deutschlands seit 1895 und die Weltproduktion seit 1900. Man erkennt daraus, in welchem Maße der Verbrauch in Deutschland zugenommen hat, noch mehr jedoch die Produktion, so daß seit 1906 Ammonsulfat exportiert wird.

Für das Jahr 1913 schätzen *Bradbury* und *Hirsch*, Liverpool, die Weltproduktion wie folgt:

Deutschland	550 000 t
England	420 000 t
Frankreich	75 000 t
Belgien	51 000 t
Vereinigte Staaten	193 000 t
Österreich-Ungarn	150 000 t
	<hr/>
	1 439 000 t

¹ Jubiläumsnummer, Dez. 1913, Saaten-, Dünger- und Futtermarkt.

² Neue landw. Ztg. 1872, 6; nach *Kubierschky*, Zft. f. angew. Chemie 1913, I, 727.

Herstellung und Verbrauch an schwefelsaurem Ammoniak in Deutschland.

Tabelle 7.

im Jahre	Herstellung t	Verbrauch t	im Jahre	Herstellung t	Verbrauch t
1895	50 950	79 000	1904	161 900	185 000
1896	69 900	96 000	1905	196 200	210 000
1897	84 900	113 000	1906	251 000	220 000
1898	97 432	123 000	1907	276 237	240 000
1899	100 840	128 000	1908	298 197	260 000
1900	108 900	126 000	1909	312 479	275 000
1901	113 316	142 000	1910	368 284	350 000
1902	120 100	162 000	1911	418 472	370 000 ¹
1903	134 100	163 000	1912	492 000	425 000 ¹

Welterzeugung an schwefelsaurem Ammoniak.

Tabelle 8.

1900	510 000 t
1901	523 000 t
1902	545 000 t
1903	576 000 t
1904	602 000 t
1905	637 000 t
1906	707 000 t
1907	807 000 t
1908	878 000 t
1909	951 000 t
1910	1 057 000 t
1911	1 181 000 t
1912	1 331 000 t

Welterzeugung an schwefelsaurem Ammoniak.

Tabelle 9.

	1900 t	1901 t	1902 t	1903 t	1904 t	1905 t	1906 t
Deutschland	125 000	130 000	135 000	140 000	173 000	190 000	235 000
England	220 000	220 000	222 000	234 000	250 000	260 000	283 000
Frankreich	37 000	28 000	40 000	52 000	43 000	47 000	49 000
Belgien-Holland	33 000	35 000	38 000	35 000	39 000	35 000	35 000
Österreich, Rußland, Spanien usw.	35 000	40 000	45 000	45 000	48 000	45 000	45 000
Vereinigte Staaten . . .	60 000	60 000	65 000	70 000	49 000	60 000	60 000
	510 000	523 000	545 000	576 000	602 050	637 000	707 000

¹ Zu industriellen Zwecken geliefert: 1911 629,5 t, 1912 629,7 t.

	1907	1908	1909	1910	1911	1912
	t	t	t	t	t	t
Deutschland	287 000	313 000	322 700	373 000	418 000	492 000
England	316 000	314 000	348 000	369 000	378 500	379 000
Frankreich	54 000	54 000	53 700	56 000	60 000	69 000
Belgien-Holland	35 000	35 000	40 000	43 000	40 000	50 000
Österreich, Rußland, Spanien usw.	55 000	80 000	97 000	100 000	169 500	175 000
Vereinigte Staaten	60 000	82 000	90 000	115 000	116 000	151 000
Italien	—	—	—	—	—	15 000
	807 000	878 000	951 400	1 057 000	1 181 000	1 331 000

Das Verhältnis von Produktion und Verbrauch in den wichtigeren Produktionsländern war folgendes:

	Produktion		Verbrauch	
	1900	1912	1900	1912
England	213 000	388 000	68 000	101 000
Deutschland	125 000	492 000	126 000	425 000
Vereinigte Staaten	20 000	165 000	36 000	210 000
Frankreich	37 000	69 000	49 000	90 000
Belgien und Holland	33 000	50 000	25 000	53 000

Über die Herkunft des Ammonsulfats in Frankreich und Deutschland gibt *Berthelot*¹ folgende Zahlen:

Frankreich:	Gaz. de Paris	12 000	} 19 000
	„ „ banlieue	2 700	
	„ „ province	4 300	
	Koksöfen, Nord	24 000	} 28 500
	„ Midi	4 500	
	Kloaken, Paris	8 000	} 11 200
	„ Provinz	3 200	
	Verschiedenes	1 300	
		<u>60 000</u>	

In Deutschland:

Jahr	Gasanstalten	Kokereien	Kloaken
1900	20000	80000	4000
1903	25000	111000	4000
1908	30000	266000	5000
1909	40000	278000	5000

Die Produktion Englands verteilte sich nach den Geschäftsberichten von *Bradbury* und *Hirsch* folgendermaßen:

¹ Revue de Métallurgie 1913, Sept.

Jahr	Gasanstalten	Hochöfen	Schieferdestill.	Kokereien u. Generat.	Summe
1903	150 000	19 000	37 500	27 500	234 000
1904	150 000	19 500	42 500	33 500	245 500
1905	156 000	20 000	46 000	46 500	268 500
1906	157 000	20 000	48 500	62 500	289 000
1907	165 000	20 000	51 000	75 500	313 000
1908	165 000	18 000	53 500	85 000	321 500
1909	164 000	20 000	57 000	107 500	348 500
1910	168 000	20 000	59 000	120 500	367 500
1911	169 000	20 000	61 000	135 000	385 000
1912	172 000	17 000	62 000	137 000	388 000

Produktion und Verbrauch von Ammoniumsulfat befinden sich in stark aufsteigender Linie. Die Produktion der deutschen Kokereien wird wohl in dem gleichen rapiden Tempo nicht mehr weiterwachsen, da fast alle Kokereien jetzt mit Gewinnung der Nebenprodukte arbeiten. Dagegen können und werden in England und ganz besonders in Amerika noch ganz bedeutende Mengen Ammonsulfat erzeugt werden. *Serpek*¹ schätzt, daß die Produktion der Vereinigten Staaten in nächster Zeit auf 500 000 t angewachsen sein werde.

Über die Ausdehnung, welche die Fabrikation des synthetischen Ammoniaks nehmen wird, lassen sich heute noch keine Mutmaßungen aufstellen, sowohl was das *Habersche* Hochdruckverfahren als den Aluminiumcarbidprozeß *Serpecks* betrifft. Die von der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* in Oppau errichtete Fabrik für synthetisches Ammoniak soll jährlich 30 000 t schwefelsaures Ammoniak erzeugen.

Die Bedeutung der verschiedenen künstlichen Düngemittel ergibt sich aus ihrem Weltverbrauch. Derselbe betrug laut Bericht des *Internationalen Instituts für Landwirtschaft* in Rom für das Jahr 1911

Natürliche Phosphate	5 668 000 t
Superphosphat	3 263 000 t
Thomasmehl	9 604 000 t
Kalisalze	3 240 000 t
Chilialpeter	2 313 450 t
Ammonsulfat	1 050 000 t
Versch. Stickstoffdünger	100 000 t

Für das Jahr 1913 ist nach *Bradbury* und *Hirsch* der Verbrauch an Stickstoffdünger zu schätzen auf

2 500 000 t Chilialpeter,
1 500 000 t Ammonsulfat.

Das Ammonsulfat steht also immer noch als Stickstoffdünger an zweiter Stelle, aber sein Verbrauch wächst viel rascher als der des Chilialpeters, so daß er denselben wohl bald erreichen, wenn nicht überflügeln wird.

*Dajert*² ist dagegen der Ansicht, daß die künstlichen Stickstoffdünger,

¹ Zft. f. angew. Chemie 1913, 606.

² Zft. f. österr. landw. Versuchsw. 1912, 107.

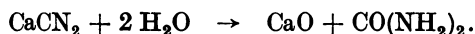
auch Ammonsulfat, vorläufig nicht mit dem Chilisalpeter konkurrieren könnten. Der Stickstoff sei im letzteren immer noch am preiswertesten. Die vielfach befürchtete Erschöpfung der Salpeterlager werde so bald noch nicht eintreten, da die jetzt bekannten Vorkommen sicher noch für 150 Jahre reichen würden. Nur für tropische und subtropische Kulturgewächse sei Ammonsulfat unentbehrlich.

Das Ammoniak wird von den Pflanzen nicht als solches aufgenommen. Es erleidet im Boden unter dem Einflusse von Bakterien eine Umwandlung in salpetersaure Salze, und erst diese dienen der Pflanze als Nahrungsmittel. Die Wirkung des schwefelsauren Ammoniaks ist deswegen keine so unmittelbare, wie die des Chilisalpeters, dafür ist sie gleichmäßiger und nachhaltiger. Auch wird das Ammoniak von dem Boden besser festgehalten und nicht so leicht ausgewaschen wie Salpeter, sein Stickstoff wird besser ausgenutzt und daher auch höher bewertet als im Salpeter. Dieser ist dagegen unentbehrlich, wo es sich darum handelt, Saaten, die durch Frost usw. Schaden gelitten haben, rasch aufzubessern und in die Höhe zu bringen.

Das jüngste Glied in der Familie der Stickstoffdünger ist der Kalkstickstoff, der, wie wir schon sahen, im wesentlichen aus Calciumcyanamid, CaNCN , besteht. In ihm begegnen wir dem Stickstoff der Luft in gebundener Form. Bei Einwirkung von Wasser und gewisser Bodenbestandteile wird er in absorbierbare Pflanzennahrung verwandelt; an sich ist er, sowie auch Cyanamid, Dicyanamid, Dicyandiamidin und Diguanidinsulfat bei Abwesenheit anderer Stickstoffverbindungen und in reinem Sandboden der Keimung der Samen schädlich¹.

Die Düngewirkung des Kalkstickstoffs wurde durch eine Reihe von Forschern nachgewiesen und definiert. Ich nenne nur *Wagner*, *Darmstadt*, *Gerlach*, *Posen*, *Kappen* und *Immendorf*, *Stutzer*, *Löhnis*, *Wagner*, *Weihenstephan* u. a. m. Durch zahlreiche Topf- und Feldversuche wurde die günstige Wirkung und andererseits die Unschädlichkeit des Kalkstickstoffs festgestellt. Natürlich sind, wie bei allen Düngemitteln die Eigenart von Pflanze und Boden in Betracht zu ziehen. Über die Art und Weise, wie die Düngewirkung des Kalkstickstoffs zustande kommt, liegen eine Reihe von Untersuchungen vor.

Nach *Ulpiani*² findet die Umwandlung des Kalkstickstoffs im Ackerboden in zwei Stufen statt. Zuerst bildet sich Harnstoff

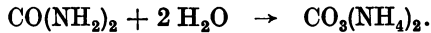


Diese Umwandlung ist unabhängig von der Mitarbeit von Mikroorganismen, sie findet auch bei Gegenwart antiseptischer Mittel und bei 100° statt. Sie wird bedingt durch die Gegenwart kolloidaler Bestandteile des Bodens. Werden diese auf irgendeine Weise zerstört, durch Erhitzen oder Einwirkung von Säuren oder Alkalien, so wird die Fähigkeit des Bodens, den Kalkstickstoff in Harnstoff zu verwandeln, aufgehoben. Wirksam sind besonders kolloidale Aluminium- und Eisenhydroxyde, Kieselsäure und Zeolithe.

¹ Bioch. Zft. 25, 466 und 477.

² Gazz. chim. ital. 40, I, 613.

Die zweite Umwandlungsstufe ist die Bildung von kohlensaurem Ammoniak



Bei dieser Reaktion sind wahrscheinlich auch Mikroorganismen wirksam. Das gebildete Ammoniak wird vom Boden absorbiert, wodurch die Reaktion wieder beschleunigt wird.

Eine Umwandlung des Calciumcyanamids in Dicyandiamid findet im Boden nicht statt, da die Bildung von Harnstoff, die erste Stufe, sich sehr rasch vollzieht und eine Einwirkung von Ammoniak auf unverändertes Calciumcyanamid daher nicht stattfinden kann, somit die Vorbedingungen für die Bildung von Dicyandiamid nicht gegeben sind. Cyanamid ist sonst ein Gift für Pflanzen und Tiere. Pilze zersetzen dasselbe, stellen aber ihr Wachstum ein und gehen allmählich zugrunde¹. Dicyandiamid ist dagegen nach *Perotti*² für Mikroorganismen ungiftig und wird von denselben sogar assimiliert.

Die eben erwähnte leichte Überführbarkeit von Kalkstickstoff in Ammoniak wird ergänzt durch die ebensoleicht erfolgende Nitrifikation des letzteren. Nach *P. Wagner* (D. R. P. 152 260) erfolgt die Nitrifikation in der Ackererde in durchaus genügender Weise bis zu 96 Proz. Es spielen dabei die Bodenbakterien eine wichtige Rolle. Nicht angezeigt ist die Verwendung von Kalkstickstoff in reinem Sandboden.

Nach *Im mendorf*³ eignet sich Kalkstickstoff nicht für saure Humusböden, auch nicht für leichte und saure Sandböden.

Für Zuckerrüben geben *Krüger* und *Wimmer*⁴ folgende Vergleichstabelle über die Wirkung verschiedener Stickstoffdünger:

	Verhältnis der Ernte-Trockengewichte		Stickstoffausnutzung	
	Sandtorf	Ackererde	Sandtorf	Ackererde
Norgesalpeter	109,5	99	105	115
Natronsalpeter	100	100	100	100
Ammonsulfat	67,5	99,5	70	97
Kalkstickstoff	13,5	96	10,5	84,5
Jauche	61	104	60	115
Ledermehl	0,7	80	0,5	30,5

Neben seiner Düngewirkung übt der Kalkstickstoff, wohl infolge seiner ätzenden Beschaffenheit, eine nützliche Wirkung dadurch aus, daß er tierische und pflanzliche Schädlinge im Ackerboden vernichtet. So soll er sich besonders zur Vertilgung des Hederichs ausgezeichnet bewährt haben. Als Kopfdünger darf er im allgemeinen nicht angewandt werden, sondern er wird vor der Saat, spätestens 5 bis 14 Tage vor derselben, je nach Güte des Bodens, ausgestreut. Ein Auswaschen durch atmosphärische Niederschläge findet nicht statt.

¹ *Kappen*, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. **26**, 633.

² Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. **24**, 373.

³ Zft. f. Calciumcarbid 1907, 81.

⁴ Deutsche Zuckerind. 1912, 1271.

Der Kalkstickstoff wird in zwei Gehaltslagen gehandelt.

Marke A enthält 17 bis 21 Proz. Stickstoff,

„ B „ 15 „ 16 „ „

ferner 60—70 Proz. nutzbaren Kalk. Reines Calciumcyanamid würde 35 Proz. N enthalten. Das technische Produkt enthält demgemäß etwa 40—60 Proz. CaCN_2 .

Eine unangenehme Eigenschaft des Kalkstickstoffs ist, daß er sehr stäubt, und der Staub sehr ätzend auf die Haut und Atmungsorgane der damit umgehenden Leute einwirkt. Es sind deswegen viel Versuche gemacht, um das Stäuben zu verhindern. Die *Bayerischen Stickstoffwerke* und *Stickstoffwerke Spandau* (D. R. P. 231 646) behandeln den Kalkstickstoff mit wenig Wasser unter starkem Druck. Eine nennenswerte Zersetzung findet dabei nicht statt, und das Produkt soll ohne Stickstoffverluste sehr lange haltbar sein. *Carlson* (D. R. P. 235 754) behandelt mit Kohlensäure, ev. bei Gegenwart einer geringen Menge Wasser. *Stutzer* (D. R. P. 243 226) mischt kolloidale Substanzen hinzu, oder solche Substanzen, wie z. B. Eisenoxyd, die leicht in den kolloidalen Zustand übergehen, oder auch (D. R. P. 226 340) Kohlehydrate, bzw. Melasse oder Sulfitcelluloseablauge. Die *Cyanidgesellschaft* (D. R. P. 225 179) empfiehlt Fettzusatz, die *Ostdeutschen Kalkstickstoffwerke* (D. R. P. 241 925) setzen Asphalt zu. Die *Stickstoffwerke Spandau* (D. R. P. 219 932) binden den Kalk durch Zusatz von sauren Salzen der Alkalien und alkalischen Erden, *Schröder* (D. R. P. 243 226) verwendet als Zusatz Chlorcalcium oder Chlormagnesium, entweder für sich oder gemischt mit anderen Stoffen, so z. B. das durch Aufschließen von Rohphosphaten mit Salzsäure entstehende Gemisch von saurem phosphorsaurem Kalk und Chlorcalcium. *Stutzer* endlich empfiehlt als Zusatz Kalksalpeter, also ein gleichzeitig als Stickstoffnahrung dienendes Produkt (D. R. P. 252 164).

Trotz aller dieser Vorschläge scheint die Staubfrage noch nicht völlig gelöst zu sein. Die *Verkaufsvereinigung für Stickstoffdünger* in Berlin, welche den Vertrieb von Kalkstickstoff besorgt, empfiehlt immer noch den Gebrauch von Schutzanzügen, Handschuhen, Brillen und Masken beim Ausstreuen des Kalkstickstoffs, soweit es nicht durch verbesserte maschinelle Einrichtungen besorgt wird.

Dies Stäuben hat der Einführung des Kalkstickstoffs als Düngemittel erst viel Schwierigkeiten bereitet, hat aber den glänzenden Aufschwung von Produktion und Verbrauch nicht zu hindern vermocht.

Der Absatz der italienischen, der ältesten Fabriken war nach dem Bericht des internationalen Instituts für Landwirtschaft in Rom folgender (in t):

1906	1907	1908	1909	1910	1911	1912
350	1700	1800	1800	2200	4000	8600

Der Verbrauch Deutschlands ergibt sich aus beifolgendem Diagramm¹. (Fig. 54.)

¹ Nach A. Kirchhoff, Jubiläumsausgabe von „Der Saaten-, Dünger- und Futtermarkt“, Dez. 1913.

Die Weltproduktion an Kalkstickstoff war laut Bericht des internationalen Instituts für Landwirtschaft in Rom folgende:

	t
1906	500
1907	2 200
1908	8 300
1909	16 000
1910	30 000
1911	52 000
1912	95 000
	<u>204 000</u>
	t
1913	97 000 (geschätzt)
1914	208 000 „

Nach *Kirchhoff* war die Weltproduktion 1912/13 = 114 500 t. Die Beteiligung der verschiedenen Fabriken ergibt sich aus der früher (S. 211) gegebenen Zusammenstellung.

Man sieht, daß diese junge Industrie in frischem Aufblühen begriffen ist und jedenfalls noch eine bedeutende Zukunft vor sich hat.

Allerdings kann man sich eines leisen Bedenkens nicht erwehren, ob der Wettlauf der verschiedenen, Stickstoffdünger produzierenden Industrien, der Gasindustrie, der Kokereien, des Ammoniakhochdruckverfahrens, des Kalkstickstoffs, des Norgesalpeters, des Aluminiumcarbids und — last not least — des Chilisalpeters nicht ungesunde Verhältnisse herbeiführen und den betreffenden Industrien schwere Schäden zufügen wird. Der schon drohende Preiskampf zwischen Kokereien und der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* als Inhaberin des *Haberschen* Hochdruckverfahrens ist ja einstweilen wieder beigelegt. Ob aber die heutigen hohen Ammoniakpreise dem Ansturm der erstarkenden amerikanischen Konkurrenz und der übrigen Stickstoffdünger produzierenden Industrien auf die Dauer standhalten wird, ist wohl einigermaßen zweifelhaft.

Daß noch bedeutend mehr Stickstoffdünger, wie bisher, mit Vorteil verwandt werden kann ist ja allerdings unzweifelhaft. *Bernthsen*¹ ist deshalb auch der Ansicht, daß die Entwicklung der neuen Luftstickstoff-Verwertungsindustrie sich ohne Schädigung anderer Industrie- oder Handelszweige vollziehen wird, und weist zur Begründung auf die Steigerung des Bedarfs an Chilisalpeter und Ammoniumsulfat seit 1900 hin an Hand folgender Tabellen:



Fig. 54.

¹ Nach den Exportziffern der *Association Salitrera*.

Bedarf an Chillsalpeter.

Jahr	Export aus Chili ¹	Preis ² pro t. Mk.	Wert total in Mill. Mk.	Steigerung
1900	1 454 000	162,2	216,6	1901 bis 1911 995 400 t, also Jahresdurchschnitt 99 500 t = Stickstoff (15,5 Proz. gerechnet), etwa 15 400 t im Werte von etwa 19 Mill. Mk.
1901	1 274 100	172,8		
1902	1 379 200	176,2		
1903	1 457 600	178,4		
1904	1 497 100	196,6		
1905	1 625 200	204,8	338,2	
1906	1 731 800	215,0		
1907	1 653 600	214,4		
1908	2 052 400	193,3		
1909	2 133 900	184,5	393,7	
1910	2 334 000	177,6		1. Semester 1912 gegen 1. Semester 1911 150 000 t im Werte von 29 Mill. Mk.
1911	2 449 000	190,7	467,2	
Jan./Juli 1911	1 299 000	190,7		
„ 1912	1 449 000			

Bedarf an Ammonsulfat.

Jahr	Weltproduktion in t	Wert pro t Mk. ³	Wert total Mill. M.	Steigerung
1902	543 000	241	131	1908 bis 1911 329 000 t, also Jahresdurchschnitt 110 000 t = Stickstoff (20,5 Proz. gerechnet) etwa 22 500 t im Werte von etwa 30,6 Mill. Mk.
1908	852 000	237	202	
1909	978 000	230	225	
1910	1 111 800	248,5	276	
1911	1 181 000	278	328	

Bernthsen zieht daraus den Schluß: ... wie überhaupt beträchtliche Mengen synthetischen Ammoniaks erzeugt werden können, bevor das Gesamtbild der Produktion auch nur um ein Jahr verschoben sein würde. ... Vielmehr wird, ohne daß die seitherige Gewinnung der stickstoffhaltigen Düngemittel auf absehbare Zeit eine Beeinträchtigung erfahren würde, eine friedliche Nebeneinanderentwicklung der verschiedenen neuen, Luftstickstoff bindenden Industrien zu erwarten sein ...

Daß auch die deutsche, in bezug auf rationelle Düngung gewiß hochentwickelte Landwirtschaft noch bedeutende Mengen künstlicher Düngemittel und speziell Stickstoffdünger aufzunehmen vermag, darüber hat *N. Caro*⁴ interessante, theoretische Berechnungen angestellt, die in nachfolgender Tabelle ihren Ausdruck finden.

¹ Hamburger Notierungen. Jahresdurchschnitt.

² Notierungen fob Hull.

³ Zft. f. angew. Chemie 1913, 16.

⁴ Zft. f. angew. Chemie 1906, 1580

Mit	sind in Deutschland bebaut ha	Der durchschnittliche Ertrag auf 1 ha beträgt k	Bei Intensivwirtschaft wird erzielt auf 1 ha k	Es kann auf 1 ha mehr erreicht werden k	Es wird mit 1 k Stickstoff erzielt ein Mehrertrag von k	Es kann die Stickstoffzufuhr betragen mehr	
						auf 1 ha k	total t
Roggen . .	6 000 000	1 500	2 800 bis 3 000	1 500	25	60	360 000
Weizen . .	2 400 000	1 880	3 800 „ 4 000	2 000	15	130	372 000
Hafer . .	4 000 000	1 720	3 500 „ 3 800	2 000	20	100	400 000
Kartoffel .	3 200 000	12 990	25 000 „ 30 000	12 000	100	120	384 000
Gerste . .	1 000 000	1 660	3 200 „ 3 500	1 500	25	60	60 000

Wenn nun auch diese Grenze, bis zu welcher die Vermehrung der Stickstoffdüngung sich noch bezahlt macht, niemals auch nur annähernd erreicht werden wird, so läßt sich doch voraussehen, daß der Verbrauch an Stickstoffdünger in Deutschland noch bedeutend steigen wird, noch mehr aber in anderen Ländern, in welchen die Landwirtschaft noch in den Kinderschuhen steckt.

Wie verschieden der Verbrauch künstlicher Düngemittel ist, zeigt für das Jahr 1911, eine von dem internationalen landwirtschaftlichen Institut in Rom untenstehende veröffentlichte Karte.¹

Mehr als 2 dz für 1 ha verbrauchen Belgien und Luxemburg, 1 bis 2 dz Deutschland und Holland, 0,5 bis 1 dz Frankreich, Italien, England, Florida und die angrenzenden Gebiete der Vereinigten Staaten. Der übrige Teil der Vereinigten Staaten und Kanada verbrauchen erst 0,01 bis 0,1 dz, also nur etwa den fünfzigsten Teil dessen, was Deutschland verbraucht. Hier sind also offenbar noch große Verbrauchsmöglichkeiten gegeben.

Werfen wir einen Blick auf das, was durch die Anwendung der künstlichen Düngemittel bei uns in Deutschland erreicht ist, so zeigt sich, daß dadurch allmählich die Ernteerträge verdoppelt und verdreifacht, zum Teil sogar verfünffacht sind. Nach *Kubierschky*² betrug der durchschnittliche Ernteertrag Deutschlands in Tonnen pro 1 ha:

	Anfang d. 19. Jahrh.	1879—83	1884—88	1889—93	1894—98	1899—1903	1904—08
Weizen . . .	1,028	1,26	1,36	1,39	1,54	1,87	1,98
Roggen . . .	0,862	0,93	1,00	1,05	1,19	1,50	1,63
Gerste . . .	0,800	1,29	1,30	1,31	1,43	1,85	1,89
Hafer . . .	0,564	1,09	1,18	1,15	1,31	1,74	1,82

Nach dem Statistischen Jahrbuch für das Deutsche Reich 1913 betragen die Erträge für 1 ha an den wichtigsten landwirtschaftlichen Erzeugnissen in 100 k:

	im Jahr	Weizen	Roggen	Gerste	Hafer	Kartoffeln
Belgien	1911	26,6	23,6	23,7	24,3	175,4
Deutschland	1912	22,6	18,5	21,9	19,4	150,3
Frankreich	1911	13,6	10,1	14,1	12,7	81,9
Italien	1912	9,5	10,9	7,5	8,1	58,7
Österreich	1912	15,0	19,6	16,0	13,1	100,2
Rußland	1912	6,9	9,0	8,7	8,5	81,7
Vereinigte Staaten . .	1912	10,7	10,6	16,0	13,4	76,2
Algier	1911	5,1	6,7	5,2	9,3	24,2

¹ Zft. f. angew. Chemie 1913, I 725. ² Ebenda (1913) I, 729.

Man sieht, es sind gewaltige Unterschiede, und die Produktion vieler Länder ist noch einer ganz bedeutenden Steigerung fähig, wenn ein Bedürfnis dafür eintreten sollte. Zu verhungern braucht die Welt noch nicht trotz Bevölkerungszunahme.

Der jährliche Weltverbrauch an künstlichen Düngemitteln repräsentiert die stattliche Summe von $2\frac{1}{2}$ Milliarden Mark. Die Werte, die dadurch geschaffen werden, betragen ein Vielfaches dieser Summe. *Nernst*¹ schätzt, daß mit den etwa 400 Millionen Mark, welche Deutschland jetzt alljährlich für künstliche Düngemittel ausgibt, eine Wertsteigerung der Produktion an Feldfrüchten um rund 2 Milliarden erzielt wird, also etwa $1\frac{1}{2}$ Milliarden Überschuß nach Abzug der Unkosten.

Deutschland hat, was die Düngemittelindustrie anlangt, eine bevorzugte Stellung. Kalisalze sind bisher nirgends sonst in erheblicher Menge gefunden, Phosphorsäure liefert die Eisenindustrie in der Thomasschlacke, Ammoniak erzeugt ebenfalls die Eisenindustrie in ihren Kokereien, und die künstliche Bindung des Stickstoffs zu Salpeter oder Kalkstickstoff verdankt zum großen Teil deutschen Chemikern und deutschem Kapital ihre Entwicklung, wenn sie auch infolge ihres Bedarfs an billiger Kraft vielfach ins Ausland mit seinen reichen Wasserkraften auszuwandern gezwungen war. In dieser Beziehung hat die *Habersche Ammoniak-Hochdrucksynthese* für uns eine besondere Wichtigkeit, da sie nicht an das Vorhandensein billiger Kraftquellen gebunden ist.

Die Gewinnung von Ammoniak aus Aluminiumnitrid wird, wenn sie, wie es den Anschein hat, zur Entwicklung kommt eine französische Industrie sein, wie ja denn überhaupt die elektrochemische und besonders die Aluminiumindustrie in Frankreich auf einer hohen Stufe der Entwicklung steht.

Andere Verwendungen von Kalkstickstoff.

Der Kalkstickstoff, bzw. das Cyanamid scheint bei seiner großen Reaktionsfähigkeit berufen zu sein, noch eine Reihe anderer Anwendungen zu finden.

Der Kalkstickstoff selbst ist angewandt als Zusatz zu Kohleelektroden. *Erlwein* und *Marquardt* (D. R. P. 221 211) mischen der Elektrodenmasse Calciumcarbid oder Carbidbildungsgemisch zu und erhitzen die geformten Elektroden im Stickstoffstrom auf 600 bis 1000°. Dadurch, daß sich in der Masse selbst das Calciumcarbid bildet, bekommen die Elektroden größere Festigkeit und besitzen eine größere Leitfähigkeit.

Die *Siemens-Schuckert-Werke* (D. R. P. 220 090) verwenden die Calcium-, Strontium-, Barium- und Magnesiumverbindungen des Cyanamids als Leuchtzusatz für Bogenlampenkohlen. Man erhält damit ein ruhig brennendes, bei Anwendung von Kalkstickstoff gelbliches Licht, und es tritt keine störende Schlackenbildung auf.

Über die Möglichkeit der Erzeugung von Cyankalium und Cyannatrium aus Kalkstickstoff haben wir früher (S. 232) bereits berichtet.

¹ Über die Rolle des Stickstoffs für das Leben. Jahresvers. des Deutsch. Museums München, 1. Okt. 1913.

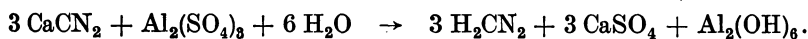
Eine ziemlich bedeutende Anwendung hat der Kalkstickstoff als Härtemittel für Eisen gefunden. Er wirkt dabei ähnlich wie das zu dem Zwecke ja auch vielfach verwendete Blutlaugensalz, indem er Kohlenstoff ausscheidet, der von dem Eisen oberflächlich aufgenommen wird. Er kommt zu diesem Zwecke mit verschiedenen passenden Zusätzen vermengt unter dem Namen Ferrodur in den Handel¹.

Ferner dient nach *Siebner* der Kalkstickstoff auch als Ausgangsmaterial für Veronal und andere zahlreiche organische Produkte. Die betreffenden Fabriken pflegen jedoch ihre Fabrikation so geheimzuhalten, daß auch die Kalkstickstofffabrikanten nicht einmal alle Verwendungsarten kennen.

Gegenstand einer Reihe von Patenten ist die Darstellung des Cyanamids. Dieselbe erfordert einige Vorsichtsmaßregeln, da das Cyanamid, wie wir oben (S. 40) gesehen haben, leicht in Harnstoff oder Dicyanamid und weitere Umwandlungsprodukte übergeht.

Die *Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt* vorm. *Röfpler*, zersetzen Dinatriumcyanamid — aus Natrium, Ammoniak und Kohle erhalten (S. 180) — mit Schwefelsäure in der Kälte unter Hinzufügen von nur so viel Wasser, daß dasselbe von dem gebildeten Na_2SO_4 als Krystallwasser aufgenommen wird, und ziehen dann das Cyanamid aus der gepulverten Masse mit Alkohol aus.

Nach *Baum*² erhält man Cyanamid aus Kalkstickstoff am besten durch Umsetzen mit Aluminiumsulfat



Man filtriert von dem ausgeschiedenen Gips und der Tonerde ab und dampft die Cyanamidlösung im Vakuum zur Trockne ein. Oder man stellt zunächst einen konzentrierten wässerigen Auszug des Kalkstickstoffs her, neutralisiert genau mit Schwefelsäure und verfährt wie oben. Das rohe Cyanamid wird aus Äther umkrystallisiert.

Reis löst Kalkstickstoff in 5 Tl. Wasser, fällt den Kalk durch Oxalsäure unter Kühlung, filtriert und dampft im Vakuum ein³.

Beringer (D. R. P. 234 630) wendet zur Isolierung von Cyanamid aus wässriger Lösung folgende Methode an. Er mischt die konzentrierte Lösung mit hinreichend Äther, bringt dann durch Abkühlen das Wasser zum Gefrieren, filtriert die ätherische Lösung und verdunstet zur Trockne.

Die Farbenfabriken vorm. *Friedr. Bayer & Co.* (D. R. P. 252 272) empfehlen zur Isolierung von reinem Cyanamid aus technischen Produkten die Fällung als Bleisalz. Kalkstickstoff wird mit schwachem Überschuß von Schwefelsäure zersetzt und aus dem Filtrat durch Zusatz eines Bleisalzes bei Gegenwart von Ammoniak die reine, schwerlösliche Bleiverbindung ausgefällt. Dicyandiamid und sonstige Zersetzungsprodukte des Cyanamids fallen dabei nicht mit aus.

Dicyandiamid, wie wir früher (S. 42) sahen, als Cyanguanidin aufzufassen,

¹ *Siebner*, Über Kalkstickstoffindustrie. Chem.-Ztg. 1913, 1074.

² Biochem. Zft. 26, 325.

³ Biochem. Zft. 25, 460.

gewinnt die *Österreich. Gesellschaft f. chem. u. metallurg. Produktion* in Aussig (D. R. P. 254 068), indem sie eine Lösung von Kalkstickstoff mit $\frac{1}{2}$ Äquivalent Ammoniak versetzt und dann durch Kohlensäure den Kalk als Carbonat ausfällt. Die Lösung wird durch Eindampfen zum Krystallisieren gebracht oder einfach zur Trockne verdampft.

Immendorff und *Kappen* (D. R. P. 257 769) stellen Dicyandiamid dar, indem sie Cyanamidlösungen mit Cyanamidverbindungen der Schwermetalle unter Erwärmen reagieren lassen. Man kann auch so verfahren, daß man die Cyanamidmetallverbindungen erst während der Reaktion sich bilden läßt, indem man z. B. die Cyanamidlösung mit Zinkoxyd, Zinkcarbonat oder -silicat erwärmt.

Nach *Söll* und *Stutzer*¹ bekommt man Dicyandiamid durch Kochen einer konzentrierten Kalkstickstofflösung in einer Ausbeute von 60 bis 75 Proz. vom Stickstoff. Durch Einwirkung von Schwefelsäure bei 100° bildet sich Guanylharnstoff.

Die *Stickstoffwerke Spandau* stellen nach Angabe von *Wäser*² aus Kalkstickstoff dar: Cyanamid, Harnstoff, Guanidin und Dicyandiamid.

Eine neue Methode zur Herstellung von Harnstoff aus Cyanamid haben *Immendorff* und *Kappen* (D. R. P. 267 207) angegeben. Sie erhitzen Cyanamid in wässriger Lösung mit geringen Mengen Säure unter Druck. Der Vorteil des Verfahrens soll darin liegen, daß direkt ein nichthygroskopischer Verdampfungsrückstand erhalten wird dadurch, daß der anfänglich gebildete schwefelsaure Harnstoff in Ammonsulfat übergeht. In alkalischer Lösung erhalten dieselben Erfinder (D. R. P. 267 206) bei Zusatz gewisser Katalysatoren, wie Mangan-superoxyd, Zinnsäure, Eisenoxyd, Chromoxyd usw., ein an Dicyandiamid reiches Gemisch von Harnstoff und Dicyandiamid.

*Frank*³ teilt mit, daß verschiedene Abkömmlinge des Cyanamids sich, ähnlich wie Ammonnitrat, vorteilhaft für Sicherheitssprengstoffe als kühlende Zusätze verwenden lassen, da sie bei höherer Temperatur, ohne zu verbrennen, eine Menge inerte Gase liefern und gleichzeitig gebildete Säuren abstumpfen. Es eignen sich dazu besonders der Harnstoff, Guanidin (76 Proz. N), das Dicyandiamid (66,66 Proz. N) und das schwerlösliche Dicyandiamidin.

Daß man aus Cyanamid leicht Thioharnstoff erhalten kann, sahen wir bereits. In hoher Ausbeute und sehr rein erhält man denselben nach *v. Girsenswald* und *Kudelka* (P.-Anm. G. 3728/1912) durch Einwirkung von Ammoniak und Schwefelammonium auf Schwermetallsalze der Cyanamids.

Durch Einwirkung von Kohlensäure auf Kalkstickstoff erhält die *Aktiengesellschaft für Stickstoffdünger* in Knapsack (D. R. P. 267 514) cyanamido-kohlensauren Kalk.

Nach *Traube* und *Engelhardt*⁴ lassen sich Dinatriumcyanamid und Calciumcyanamid durch Einwirkung von Jodmethyl oder Dimethylsulfat leicht

¹ Berl. Ber. 24, 4532.

² Chem.-Ztg. 1913, 1371.

³ Vortrag auf der Versamml. Deutsch. Naturf. u. Ärzte, Dresden 1906.

⁴ Berl. Ber. (1911), 44, 3149.

methylieren zu der Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CN}$. Aus diesem lassen sich dann leicht sekundäre Amine gewinnen.

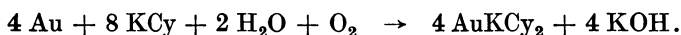
Die Umwandlung des Kalkstickstoffs in Harnstoff läßt sich nach dem D. R. P. 239 309 der *Stockholms Superfosfatfabriks-Aktiebolag* mit einer Ausbeute von 99 bis 100 Proz. durchführen, wenn man denselben bei Temperaturen zwischen 0 bis 50°C mit 10 Proz. verdünnten Mineralsäuren behandelt.

Die kleine Auslese, die auf Vollständigkeit keinen Anspruch macht, zeigt, wie mannigfacher Verwendung der Kalkstickstoff auch außer seiner hauptsächlichsten Anwendung als Stickstoffdünger noch fähig ist.

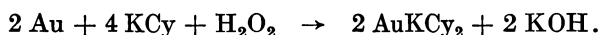
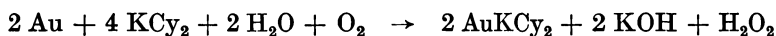
2. Verwendung und Verbrauch von Cyankalium und Cyannatrium.

Die hauptsächlichste und wichtigste Anwendung von Cyankalium und Cyannatrium ist diejenige zum Lösen des Goldes aus seinen Erzen, die sog. Goldextraktion. Auch zum Extrahieren des Silbers wird es in immer steigendem Maße verwendet.

Der chemische Vorgang wurde früher nach *Elsner* durch die Gleichung erklärt:



Nach *Bodländer* bildet sich intermediär Wasserstoffsuperoxyd, welches in einem zweiten Stadium dann wieder mit in Reaktion tritt.



Die Summe beider Gleichungen gibt wieder die alte *Elsnersche* Gleichung.

Es findet also bei der Bildung der Cyangolddoppelsalze gleichzeitig ein Oxydationsprozeß statt und es ist deswegen Zutritt der Luft bei der Auslaugung unbedingt erforderlich. Alles natürliche Wasser hält im übrigen schon genügend Sauerstoff gelöst. Man hat das Lösen des Goldes durch Zusatz oxydierender Mittel beschleunigen wollen. Empfohlen sind Kaliumpermanganat, Ferricyankalium, Natriumsuperoxyd und Bromcyan, sie haben sich jedoch in der Praxis nicht dauernd behaupten können.

Die Cyankaliumlösungen werden ziemlich verdünnt verwandt. Stärkere Lösungen extrahieren langsamer. Am besten wirken Lösungen von 0,25 Proz. Das Auslaugen der fein zerkleinerten Erze oder Schlämme geschieht in großen Bottichen. Zuerst laugt man mit einer Lösung von 0,2 bis 0,5 Proz. KCy, dann mit einer solchen von 0,1 bis 0,25 Proz., mit 0,02 bis 0,1 Proz. Lauge, und schließlich wird mit reinem Wasser gewaschen.

Das Cyanidverfahren eignet sich nur für Erze, die das Gold in feiner Form führen. Das grobe Gold löst sich zu langsam es wird meistens durch Plattenamalgamation gewonnen.

Für Erze oder Pochrückstände und -schließe, welche Gold in feiner und feinsten Verteilung führen, ist dagegen das Cyanidverfahren hervorragend geeignet, während hier alle anderen Verfahren versagen.

Es wurde die Cyanidlaugerei deswegen zuerst versucht und im Groß-

betrieb eingeführt an den Pochrückständen der südafrikanischen Minen, denen ein Teil des Goldes bereits durch Amalgamation entzogen war, den sog. tailings, welche sich zu ungeheuren Halden aufgesammelt hatten, und zwar durch *Mc Arthur* und *Forrest* im Jahre 1889. Das *Gold Recovery Syndicate* erwarb von der Inhaberin der *Mc Arthur-Forrests* Patent, der *Cassel Gold Extracting Company*, das Recht, das Verfahren in Südafrika anzuwenden. 1890 wurde das Verfahren bei der *Robinson Gold Mining Company* für die Verwertung der Pochrückstände eingeführt. Durch Cyankalium gewonnen wurden (*Victor*, Die Cyankaliumlaugung von Golderzen, Wien 1902):

1891	4 981,225 k Feingold
1894	18 267,767 „ „
1897	21 219,8 „ „

Bald ging man auch dazu über, das Cyanidverfahren auch auf die Aufarbeitung frischer Erze in Südafrika anzuwenden.

Das Erz des „*Banket Reef*“ am Witwatersrand besteht aus pyritischem Quarzkonglomerat, in welchem metallisches Gold sehr fein verteilt ist. Ein großer Teil des Goldes ist durch Amalgamation gewinnbar, der Cyankaliumlaugung hinderliche Bestandteile wie Schwefelsilber, Kupfererz, Antimon- oder Wismutsulfid, sind nicht vorhanden. Durch die Einführung der Cyanidlaugerei wurde die Goldproduktion am Witwatersrand gewaltig gehoben. Sie betrug nach *Victor*:

1887	719,2 k	1893	37 648,2 k
1888	6 472,6,,	1894	45 980,6 „
1889	12 796,4 „	1895	62 951,5 „
1890	15 398,8 „	1896	70 834,6 „
1891	22 680,2 „	1897	78 112,6 „
1892	37 648,2 „	1898	110 860,6 „

Die Cyanidlaugerei hat sich dann rasch in Australien, Neu-Seeland, Indien, den Vereinigten Staaten, Mexiko, Südamerika und anderen goldproduzierenden Ländern verbreitet und ist nach *Hillmann*¹ heute das bei weitem wichtigste Verfahren der Goldgewinnung. Nur noch 10 Proz. werden durch Waschen gewonnen. *Hillmann* sagt: „In der Ausbeutung (durch die Cyanidlaugerei) solcher Massenvorkommen mit verhältnismäßig geringen Goldgehalten liegt der Schwerpunkt der neuzeitlichen Goldgewinnung und somit auch die Grundlage des gewaltigen Aufschwundes der Golderzeugung.“

Die Produktion von Cyankalium und Cyannatrium hat sich denn auch gewaltig gehoben seit dem Anfang der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts, besonders in Deutschland. Die deutsche Ausfuhr gibt dafür den besten Maßstab. Da nur sehr wenig Cyankalium im Lande selbst für Galvanoplastik usw. verbraucht wird, ist die deutsche Ausfuhr der Produktion ungefähr gleichzusetzen, plus oder minus angehäufter oder abgestoßener Lagerbestände.

¹ Metall u. Erz 1913, 689.

Dieselbe blieb bis zum Jahre 1892 unter 100 t, überschritt im Jahre 1894 1000 t, 1901 2000 t. Seit 1903 wurden exportiert:

Im Jahre	Gesamtausfuhr		Nach Britisch Südafrika t	Vereinigte Staaten t	Mexiko t
	Menge t	Wert 1000 Mk.			
1903	2017	2824	285	999	
1904	3290	4277	1406	663	
1905	4005	5206	2129	940	
1906	5049	7411	2651	1252	
1907	5210	7294	2706	1394	
1908	4887	6841	2564	1395	19
1909	6283	8168	2601	1349	1182
1910	6328	8226	2247	1400	1272
1911	6554	8580	2384	1675	1086
1912	6718	9441	2140	2291	899

(Statist. Jahrb. f. d. Deutsche Reich.)

Im Jahre 1899 schätzte *Beilby* noch den Weltkonsum auf 5500 t, davon etwa 2500 für Transvaal.

Die Weltproduktion betrug nach seiner Schätzung 1901¹ 12 600 k, davon

	Synthetisch ²	Schlempe	Gas	Natrium
Deutschland	1500	800	200	} 5000
Frankreich	—	—	300	
Großbritannien	3500	—	1300	
	5000	800	1800	5000

Dies Bild hat sich jetzt einigermaßen verschoben. Die Weltproduktion beträgt heute etwa 22 000 bis 24 000 t; davon entfallen etwa 9000 t auf das *Reichardt-Buebsche* Verfahren (aus Schlempe), 10 bis 12 000 t werden aus Ammoniak und Natrium nach dem *Castner-Deutsche Gold- und Silber-Scheidanstalt*-Verfahren hergestellt. In den Rest teilen sich das *Siepermansche* Verfahren der *Stauffurter Chemischen Fabrik vorm. Vorster & Grüneberg* und das alte Schmelzverfahren aus Ferrocyankalium oder Ferrocyanatrium und Natrium³ und schließlich das *Effrontsche* Verfahren (aus Schlempe). Deutschland hat heute in der Cyanindustrie die führende Stellung.

Die Produktion an Gold und Silber, welche ja heute besonders für Gold zum großen Teil auf Rechnung der Cyanidlaugung zu setzen ist, betrug nach Aufstellung der statistischen Abteilung der Reichsbank:

¹ Vortrag auf dem intern. Kongreß f. angew. Chemie, Berlin 1903.

² Gemeint ist wohl aus Ammoniak, Pottasche und Kohle, bzw. Ammoniak und Schwefelkohlenstoff.

³ Privatmitteilung von kompetenter Seite.

	Gold		Silber	
	Millionen Mk.	k	Millionen Mk.	k
1881 bis 1885	2162	774 795	2104	14 042 000
1886 „ 1890	2370	849 345	2240	16 937 660
1891 „ 1895	3420	1 225 850	2771	24 506 665
1896 „ 1900	5400	1 936 287	2144	25 772 755
1901 „ 1905	6761	2 423 196	2012	26 046 602
1906	1691	605 632	469	5 133 887
1907	1734	621 375	511	5 729 611
1908	1858	666 318	456	6 318 237
1909	1907	683 331	460	6 545 981
1910	1910	684 176	505	6 932 478
1911	1929	692 000	470	?
1912	1972	707 000	545	?

3. Ferrocyanide.

Über die Anwendung von Ferrocyanverbindungen haben wir schon gesprochen. Nachdem die Ferrocyanosalze als Ausgangsmaterial für Cyankalium kaum noch in Betracht kommen, bleibt neben einem unbedeutenden Verbrauch als Härtemittel für Eisen nur die Anwendung zur Herstellung der verschiedenen Sorten von Berlinerblau.

Die Erzeugung von Blau geschieht entweder *in vitro* oder im Zeugdruck und der Seidenfärberei direkt auf der Faser. Trotz der großen Konkurrenz der Teerfarbstoffe ist die Verwendung von Berlinerblau auf der Faser oder als Anstrichfarbe immer noch eine recht bedeutende. Statistische Daten sind darüber nicht bekannt.

Die deutsche Produktion an Ferrocyanverbindungen betrug nach *Bertelsmann* in den letzten 20 Jahren zwischen 16 000 und 25 000 dz. Die Steigerung ist eine relativ unbedeutende. Es entstammt fast ausschließlich den Gasanstalten, die Kokereien haben aus den früher erörterten Gründen die Gewinnung von Cyan aus den Gasen nicht aufgenommen.

Nach *Guillet*¹ soll die Produktion der wichtigeren Länder an Ferrocyanosalzen im Jahre 1899 die folgende gewesen sein:

Deutschland und Österreich	4 000 t
England	3 000 „
Frankreich	1 500 „
Vereinigte Staaten	1 500 „
Belgien und Holland	500 „
	<hr/> 10 500 t

Die Produktion der Vereinigten Staaten dürfte wohl seither gestiegen sein, im übrigen dürften sich die Produktionsverhältnisse nicht sehr geändert haben.

Der Weltkonsum wird heute auf 7000 bis 8000 t geschätzt, die Produktion Deutschlands allein auf etwa 4000 t.

¹ Mitgeteilt von *Robine* und *Lenglen*, L'industrie des Cyanures.

Sachregister.

- Abfälle, tierische, Verarbeitung auf Cyan 150.
Äthylendiamin aus Cyan 28.
Aluminiumcyanid 34.
Aluminiumnitrid 15, 116ff.
Ameisensäure aus Blausäure 31.
Amide 8.
Amidosäuren 4.
Ammoniak 6.
— Assimilation desselben 4.
— flüssiges 132.
— -salze 7ff.
— -wäscher 65.
Ammoniumcarbonat 11, 142.
— -chlorid 8, 139.
— -formiat 30.
— -nitrat 10, 141.
— -nitrit 10.
— -oxalat 29.
— -phosphat 11.
— -polythionate 10.
Ammoniumsulfat, Eigenschaft 9.
— -fabrikation 133.
— aus Gaswasser 72.
— direkte Gewinnung aus Gasen 75ff.
— Herstellung mit Hilfe des in den Rohgasen enthaltenen Schwefels 81.
— Reinigung 136.
— Verwendung und Verbrauch 252.
Analyse der Ammoniakverbindungen 235.
— von Cyanamid 245.
— der Cyanverbindungen 237.
— der Ferrocyanide 241.
— der Rhodansalze 242.
- Baryumcyanamid 205.
— -cyanid 34.
— -nitrid 16.
Berlinerblau 36, 268.
Blausäure aus Ammoniak und Kohle 167.
Bleicyanid 34.
Blutlaugensalz, gelbes 36, 213, 268.
Blutlaugensalz, rotes 37, 218, 268.
— Überführung in Cyankalium 227.
Borstickstoff 18, 113.
Bromcyan 40.
- Calciumcyanamid 42, 204.
— -cyanid 33.
— -nitrid 16, 114.
Carbaminsäure 11.
— Na-Salz derselben aus Na + CO₂ 41.
Carbide, Überführung in Cyanide 204.
Carbyloxim 25.
Chlore cyan 40.
Chromnitrid 17.
Cyan 28.
Cyanamid 13, 26, 40.
— Gewinnung von Ammoniak daraus 103.
Cyanamidokohlensäure 12.
— -ester 28.
Cyanate 25, 39.
Cyanguanidin 42.
Cyanide 28.
— Ammoniak daraus 103.
Cyanaluminium 34.
— -ammonium 32.
— -baryum 34.
— -blei 34.
— -calcium 33.
— -gold 35.
— -kalium 32, 223ff., 265.
— -kupfer 34.
— -magnesium 34.
— -natrium 33, 223ff., 265.
— -nickel 35.
— -quecksilber 34.
— -säure 38.
— -silber 35.
— -zink 34.
Cyanverbindungen, Konstitution 20.
— Statistik 265.
Cyanwasserstoff, Bildung 5.
— -Eigenschaften 29.
- Dichlormethylformamidin 31.
Dicyan 28.
Dicyandiamid 42.
Dithiocarbaminsäure 12.
- Ferricyanide 36.
— -cyankalium 37, 218.
Ferrocyanide 36ff.

- Ferrocyanide-Fabrikation** 213.
Ferrocyanammonium 36.
 — -calcium 37.
 — -kalium 36.
 — -kupfer 37.
 — -natrium 36.
 — -verbindungen, Konstitution 25.
 — -zink 37.
Ferrosilicium, Herstellung von Silicium-nitrid daraus 112.
Fluorammonium 8.
Gasanstalten, Ammoniakgewinnung 61 ff.
Gasreinigungsmasse 155.
Gaswasser, Zusammensetzung 66.
 —, Verarbeitung 67.
 — verdichtetes 74.
Generatorenbetrieb, Gewinnung von Ammoniak 89.
Glyoxim, Überführung in Cyan 29.
Harnstoff 13.
 — Darstellung aus Ammoniumcyanat 39.
Hochofenbetrieb, Gewinnung von Ammoniak 99.
Imidoformylecyanid 31.
Kaliumcyanat 40
 — -cyanid 32.
 — -ferricyanid 37, 218.
 — -ferrocyanid 36, 218.
 — -nitrid 16.
Kalkstickstoff 42, 204, 265.
Knallsäure 25.
Knochenkohle, Ammoniakgewinnung 38.
Kokereien, Ammoniakgewinnung 64 ff.
Lamingsche Masse 155.
Lithiumnitrid 16.
Luxsche Masse 156.
Magnesiumnitrid 15.
Molybdännitrid 17, 113.
Natrium, Überführung in Cyannatrium 177.
 — -amid 41, 177.
 — -cyanamid 41.
 — -cyananid 33, 224.
Nitrate, Nitrite, Überführung in Ammoniak 102.
Nitrile 8, 20.
Nitride 14, 109.
Quecksilbercyanid 34.
 — -rhodanid 45.
Raseneisenerz, Verwendung zur Cyanabsorption 155.
Rhodanaluminium 44.
 — -ammonium 43.
 — -baryum 44.
 — -calcium 44.
 — -eisen 44.
 — -kalium 44.
 — -kupfer 45.
 — -magnesium 44.
 — -natrium 44.
 — -quecksilber 45.
 — -salze, Fabrikation 182, 234.
 — -silber 45.
 — -verbindungen 27, 42.
 — -wasserstoff 43.
 — -zinn 44.
Ruthenium als Kontaksubstanz 424.
Salmiak 8, 139.
 — -sublimierter 141.
 — -geist 131.
Schiefer, Gewinnung bei der Destillation 100.
Schlempe, Gewinnung von Ammoniak 59 ff.
 — Gewinnung von Cyan 162 ff.
Schwefelkohlenstoff, Überführung in Cyanide 182.
Seeschlick 57.
Silbercyanat 40.
 — -cyanid 35.
 — -cyanwasserstoff 35.
Siliciumstickstoff 18, 111.
Steinkohlen, Gewinnung von Ammoniak 60 ff.
 — Gewinnung von Cyan 153 ff.
Stickstoff 4.
 — -bestimmung 244.
 — technische Gewinnung 46.
 — Überführung in Ammoniak 119.
 — Überführung in Cyanamid 195.
 — Überführung in Cyanverbindungen 189.
Sulfocarbaminsäure 12.
Sulfocarbimid 13.
Sulfocyanverbindungen siehe Rhodanverbindungen.
Thiocarbaminsäure 12.
Thioharnstoff 13, 41.
Titannitride 19, 113.
Torfentgasung 94.
Urin, Gewinnung von Ammoniak 57.
Wasserstoff, technische Darstellung 50.
 — -superoxyd, Einwirkung auf Cyan 31.
Xanthogensäure 12.
Zuckerrübenschlempe 89.

Namenregister.

- Abderhalden 4.
Addie 82, 100.
Adler 199, 229.
Aitken 200.
Akens 209.
Akt.-Ges. für Stickstoffdünger, Knapsack
208, 211, 264.
Albright 186.
Aluminium Industrie-Akt.-Ges., Neuhausen
193.
Ampère Electrochemical-Comp. 203.
Arthur 266.
Ascroft 182, 233.
Aufschläger 152.
Auger 23.
- Badische Anilin- & Sodafabrik 112, 113,
118, 123, 201, 202.
Badische Ges. f. Zuckerfabrikation 59.
Balmain 18.
Bamberger 42.
Barth 88.
Basset 113.
Baum 263.
Baumann 41.
Bayer & Co. 237.
Bayerische Stickstoffwerke 118, 211, 258.
Beck 110, 210, 220.
Beilby 101, 174, 200, 224.
Beilstein 41, 171, 172.
Beindl 171.
Bellowitsch 215.
Bergfeld 89.
Bergius 53.
Beringer 263.
Berkhold 197.
Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges.
78.
Bernthsen 123, 259.
Bertelsmann 236, 268.
Berthelot 5, 28, 57, 81, 190, 191.
Berthollet 40.
Berzelius 43.
Besemfelder 170.
- Birkeland 5, 147, 251.
Blanc 208.
Bodländer 33, 265.
Boillot 191.
Boissière 196.
Boiteau 145.
Bonnington 209.
Borchers 110.
Bourgade 109.
Bourgerel 116.
Bower 218.
Bradbury & Hirsch 252.
Bredig 208.
Briegleb 15, 17.
British Cyanides Comp. 184, 187.
Brochet 148.
Brock 186, 188.
Brosche 59
Brunek 76
Budaï 236.
Bueb 59, 143, 159, 225.
Bugge 22.
Bühler 145.
Bunsen 195, 196.
Burkheiser 82, 85, 106.
- Cannizarro 26.
Caro 34, 64, 92, 97, 204, 208, 233, 245.
Carpenter 153.
Carstenjen 26.
Cassel 102.
Cassel Gold Extracting-Comp. 266.
Castner 58, 179, 201.
Chem. Fabr. Akt.-Ges. Hamburg 151.
Chem. Farb. Croix 59, 162, 171.
Chem. Fabr. Griesheim-Elektron 50, 193,
194.
Chem. Fabr. Schlempe 163, 205, 226.
Chevalet 72.
Claude 48.
Claus 183.
Clenell 239.
Cloëz 26.
Clouet 168.

- Cobb 89.
 Cocksedge 141, 146, 147.
 Cohn 44.
 Colett 108.
 Collin 80.
 Colson 19.
 Comp. Bordelaise 111.
 Comp. générale des Cyanures 185.
 Conroy 188.
 Consortium für elektr. Ind. Nürnberg 194.
 Cooper 62.
 Craig 146.
 Croix, A.-G. 59, 162, 171.
 Croll 63.
 Crosby 146, 147.
 Crossley Brothers 99.
 Crowther 186.
 Cunningham 93.
 Cyanidgesellschaft 47, 207, 209, 259.
- Dafert 16, 17, 115, 255.
 Deiss 185.
 Delbrück 196.
 Délépine 236.
 Demke 6.
 Dénigès 236.
 Desfosses 195.
 Desmarests 87.
 Dessauer Zuckerraffinerie 162.
 Deutsche Ammoniak-Verkaufs-Vereinigung 252.
 Deutsche Ammoniakwerke 57.
 Deutsche Continental-Gas-Gesellschaft 143.
 Deutsche Gold- u. Silber-Scheideanstalt 163, 180, 204, 205, 220, 224, 225, 230, 263.
 Deva celle 106.
 Deville, St. Claire 14, 18, 19.
 Dieffenbach 53, 193.
 Diesbach 36.
 Drechsel 27, 40, 41, 178.
 Drehschmidt 81, 242.
 Dubernard 39.
 Dubosc 221.
 Ducancel 58.
 Duff 93.
 Dunnachie 100.
 Duvieusart 141.
- Earle 58.
 Eckart 108.
 Effront 59.
 Electrochemische Werke, Berlin 103.
 Electrochemische Werke Bitterfeld 145.
 Elsner 265.
 Engelhard 19, 264.
- Erdmann 16.
 Erlenmeyer 188, 229.
 Erlwein 195, 206, 233, 262.
 Escales 8.
 Eschmann 208.
 Evan 197, 199, 241.
 Eyde 5, 251.
- Fabre 58.
 Feld 34, 83, 154, 155, 157, 160, 200, 231, 242.
 Feldmann 69, 72.
 Fenton 40.
 Fichter 15, 145.
 Fischer 17, 90.
 Fiske 58.
 Flemming 173.
 Fogarthy 105, 199.
 Forbes 153.
 Förster 207, 208.
 Fownes 195.
 Frank 34, 46, 47, 51, 97, 105, 108, 110, 189, 204, 233.
 Freeth 146, 147.
 Frerichs 136.
 Friedrich & Co. 141.
 Fritsche 85.
 Fürth 81.
- Gaillot 236.
 Gasch 159.
 Gaslight & Coke-Company 153.
 Gattermann 31.
 Gautier 25.
 Gay-Lussac 28.
 Geitmann 92.
 Gélis 184.
 v. Gemmingen 193.
 Ges. f. Lindes Eismaschinen 48.
 Ges. für Stickstoffdünger Westeregeln 108, 207.
 Gilmour 199.
 v. Girsewald 264.
 Glock 177.
 Glutz 29.
 Goerlich 102, 187, 218, 230.
 Goldberg 187.
 Gold Recovery Syndicate 266.
 Gouthière 58.
 Gow 192.
 Grafe 4.
 Großmann 97, 100, 147, 236.
 GrossmannsCyanide-Patents-Syndicate 230.
 Grube 221.
 Grüneberg 173.

- Grünwaldt 170, 225.
 Gruskiewicz 192.
 Guignard 225.
 Guillemard 22, 23, 35.
 Guillet 268.
 Günzburg 185.
 Guthknecht 217.

 Haag 40.
 Haber 5, 121.
 Hanf 193.
 Harcourt 156.
 Hauff 107.
 Heber 92.
 Heck 81.
 Heckel 62.
 Heinz 144.
 Helfenstein 194, 210.
 Herting 241.
 Hetherington 186, 218, 230.
 v. d. Heyden 180.
 Hilgenstock 81.
 Hillmann 206.
 Hlavati 120.
 Hoffmann 22.
 Hofmann 187.
 Hölbling 44.
 Holtkamp 234.
 Hood 176, 185, 186.
 Hornig 182.
 Houghton 237.
 Hoyer mann 192.
 Hunt 199.
 Hurter 186, 230.
 Hutscheson 64.

 Immendorf 257, 264.
 Internationale Wasserstoff-Akt.-Ges. Berlin 53.
 Ireland 98.

 Jabs 98.
 Jacobi 207, 208.
 Jones 99.

 Kaiser 114, 201.
 Kappen 264.
 Kaßner 219.
 Kendall 200.
 Keppeler 145.
 Kirchoff 259.
 Kjeldahl 244.
 Klason 43.
 Klein 29.
 Knublauch 57, 155, 157, 167, 242, 244.

 Krepke 8.
 Koppers 73, 79.
 Krüger 233, 257.
 Kubiersohky 250, 259.
 Kudelka 264.
 Kühling 197.
 Kuhlmann 166, 170.
 Kunheim 143, 214.

 Lambilly 170, 176, 199.
 Laming 64.
 Lancaster 101, 105.
 Lance 168, 169.
 Langlois 168, 196.
 Larsen 111.
 Lassieur 15.
 Laubuhr 198.
 Legrand 59.
 Lennox 147.
 Leybold 155.
 Lewis 157.
 Liebig 43, 44, 138, 249.
 Linde 47, 51.
 Linder 153.
 Link 238.
 Lipinski 192.
 Löb 24.
 Lorenzen 58.
 Lothringen, Gewerkschaft 147.
 Löwenstein 193.
 Lunge-Köhler 236.
 Lynn 96.

 Macfarlane 177.
 Mactear 170.
 Mackey 105.
 Mallet 15, 63, 79.
 Maquenne 16.
 Marasses 234.
 Margueritte 43, 196.
 Mariotte 82.
 Marquardt 262.
 Martin 192.
 Masson 15.
 Matignon 166.
 Mehner 16, 200, 201.
 Meyen 81.
 Meyer 240.
 Miklausz 16, 17, 115.
 Minen von Buchsweiler 215, 221.
 Moeckel 238.
 Moermann 198.
 Moissan 204.
 Moise 18, 202.
 Moldenhauer 53, 193.

- Mond 90, 94, 199.
 Monnier 185, 246.
 Mont Cenis 79.
 Moore 93.
 Morren 190.
 Müller 37, 94, 171.
 Mußpratt 218.
 Muthmann 191.
- Naef 234.
 Napier 197, 199.
 Naumann 141, 146.
 Nauß 157.
 Nef 21, 26, 29, 31.
 O'Neill 192.
 Neuburger 110.
 Newton 196.
 Nitrogen Comp. Ossining 203.
 Nitrogen-Ges. Berlin 46.
- Oberbayerische Kokswerke 95.
 Ohnesorge 81.
 Orme 39.
 Ortlieb 171.
 Österr. Ver. f. chem. u. metallurg. Prod.
 108, 264.
 Ost 166.
 Ostdeutsche Kalkstickstoff-Werke 258.
 Otto 72, 76.
 Ouvrard 17.
- Palazzo 24.
 Pechmann 24.
 Peratoner 24.
 Perman 120.
 Pfleger 40, 172, 175.
 Pfudel 81.
 Pinner 29.
 Playfair 195, 196.
 Pollaci 206.
 Pollitzer 51.
 Polstorff 240.
 Polzenius 207.
 Porret 43, 44.
 Possoz 196.
- Raschen 186, 188.
 Readmann 200.
 Reichardt 59, 162.
 Reichel 84.
 Reininger 60.
 Reis 263.
 Riepe 176.
 Rink 43.
 Robine u. Lenglen 47.
- Robinson Mining-Comp. 266.
 Roca 176.
 Roeder 170, 225.
 Rosenheim 44.
 Rößler Haßlacher Comp. 230.
 Rossiter 186.
 le Rossignol 121.
 Roth 111, 146.
 Rowland 159.
 Rudolfi 208.
 Rupp 243.
 Rutherford 4.
- Sabatier 191.
 Salmon 190.
 Salomon 176, 185.
 Salvadori 204.
 Sapp 169.
 Scheele 4, 30, 171, 231.
 Scheidhauf 191.
 Scheithauer, 100.
 Schick 208.
 Schilling 62.
 Schlagdenhauffen 186, 220.
 Schmid 29.
 Schmidt 202.
 Schneider 182.
 Schnitzpohn 31.
 Schönherr 5, 251.
 Schott 26.
 Schreiber 58, 63, 81.
 Schröder 159.
 Schröter 17.
 Schulte 169.
 Schulz 33, 90.
 Schützenberger 19.
 v. Schwerin 98.
 Scialoya 209.
 Scottish Cyanides-Comp. 200.
 Scott 210.
 Seeberger 42.
 Semet Solvay 78.
 Serpek 109, 115, 207, 210, 255.
 Siebert 108.
 Siebner 206, 263.
 Siemens-Schuckert-Werke 262
 Siepermann 173, 187.
 Simon-Carves 78.
 Simonin 106.
 Smith 9.
 Smits 16'
 Soc. d'éclairage, chauffage et de force mo-
 trice 106.
 Soc. d'Electrochimie 181, 194.
 Soc. de Récupération 166.

- Soc. l'air liquide 48.
 Soc. générale des nitrures 51, 117.
 Soc. industr. de Prod. Chim. 137.
 Söll 264.
 Soret 236.
 Sourdeval 34, 196.
 Stähler 114.
 Stanisch 37.
 Staßfurter Chem. Fabrik 173, 224, 225.
 Stavorus 157.
 Steiner 26.
 Steinmetz 103.
 Stickstoffwerke Spandau 108, 258, 264.
 Stockes 93.
 Stockholms Superfosfatsfabricks-Aktiebo-
 lag 265.
 Storm 111.
 Strutt 5, 14.
 Stutzer 110, 246, 258, 264.
 Suarez 99.
 Sugden 98.
 Sulzer-Rieter 106.
 Swan 200.
 Swindells 100, 105.

 Takeuchi 57.
 Täuber 196.
 Teichmann 159.
 Tessié du Motay 19, 112.
 Thomson 93.
 Tiede 6.
 Tofani 19, 209.
 Treadwell 241.
 Tscherniak 185, 186, 225.
 Tucker 113.
 Tuttle 17.

 Uhrlaub 17.
 Ulpiani 256.
 United Alkali Comp. 184, 188.

 Valentin 215.
 Vautin 230.
 Verkaufsvereinigung für Stickstoffdünger
 258.
 Victor 266.
 Vignon 50.
 Vincent 59, 162.
 Vita 161.
 Voerkelius 168.
 Volhard 27, 32.
 Vorländer 29, 191.

 Wade 22, 24.
 Wagner 257.
 Wallis 191.
 Washburne 209.
 Watrigant 225.
 Wedekind & Co. 146, 147.
 Weiß 19.
 Werner 7, 25, 39.
 Westdeutsche Thomasphosphat-Werke 102,
 120.
 Wichmann 187, 218, 230.
 Wihtol 98.
 Williams 161, 232.
 Wimmer 257.
 Winterl 42.
 Wöhler 14, 17, 18, 19, 43, 249.
 Wolk 15.
 Woltereck 98, 120, 170.
 Würtz 25, 182.

 Young 101, 177.

 Zeise 183.
 Zentralstelle für wissenschaftliche und
 technische Untersuchungen 124.
 Ziegler 95.
 Zimmermann 216.
 Zulkowsky 242.

Verzeichnis der D. R. P.

3 199	185	90 999	179	141 024	231
9 409	165, 171	91 708	202	141 624	161
9 989	58	91 709	18	142 505	57
12 351	199	91 814	201	144 149	95
13 392	114	92 587	204	144 210	158
14 433	59	94 493	201	146 712	120
15 702	59	95 350	202	147 579	231
18 945	199	96 689	147	148 045	181
21 175	199	100 775	169	148 046	181
26 884	214	101 482	15	149 026	146
38 012	173	102 233	95	149 594	203, 205
41 930	157	103 507	95	149 687	181
48 705	146	104 953	163, 225	149 803	200
51 562	224	105 051	176	150 531	231
53 364	173, 146	108 037	198.	151 130	170
55 155	146	108 971	205	151 287	102
63 722	176	111 154	225	151 644	200
69 014	220	112 459	159	151 820	160
69 316	167, 199	113 530	163	153 358	231
70 010	95	115 462	57	155 806	215
72 644	185	116 087	205, 233	156 397	231
73 816	199	116 088	205, 233	157 490	231
74 275	120	117 623	180	160 637	225
74 554	174	120 051	95	163 320	207
75 883	169	120 264	170	164 438	95
81 116	186	121 555	176	166 719	60
81 237	151	122 144	170	166 746	146
81 769	182	122 815	226	167 022	76
81 927	220	124 977	180	167 033	60
82 081	218	126 241	180	168 939	60
83 454	187	126 441	175, 224	169 032	170
83 966	220	128 360	227	169 292	215
84 078	200	129 863	226	170 906	217
85 492	186	130 284	225	174 324	51
86 913	162	132 294	187	175 401	98
87 135	102	132 916	161	175 480	102
87 724	230	132 999	170	175 786	95
88 052	218	133 259	224	176 080	202
88 115	175	134 102	225	176 616	98
88 363	204	134 289	108	177 172	147
88 951	188	135 025	93	178 655	158
88 999	110	137 453	57	179 300	120
89 607	188	139 450	205	180 118	202
89 811	187	140 639	93	180 141	98

181 508	163	228 539	193	249 447	125
181 657	114	229 057	194	249 931	117
181 991	116	229 126	123	249 932	117
181 992	116	229 638	111	250 030	54
183 702	116	231 090	111	250 085	124
184 144	146	231 394	197	250 377	113, 128
188 902	215	231 886	117	250 378	143
189 664	215	232 615	163	250 750	124
190 955	201	232 878	107	251 934	108
192 884	226	233 895	145	252 156	233
194 446	226	234 129	112	252 272	263
196 260	141	234 630	263	252 274	143
196 323	110	234 793	99	252 275	93
197 393	111	235 157	88	252 276	123
197 394	201	235 213	117	252 991	124
199 957	229	235 300	118	253 553	137
199 973	195	235 342	112	254 006	124
200 989	202	235 421	123	254 015	209
202 563	113	235 669	117	254 068	264
203 308	209	235 765	118	254 344	126
203 649	50	235 766	118	254 351	85
203 748	113	235 868	118	254 437	125
204 204	113	236 044	117	254 571	127
204 425	113	236 342	112	254 593	53
204 847	113	236 705	108	254 934	124
204 882	46	236 892	112	254 936	147
206 006	99	237 524	143	255 073	193
206 949	147	238 137	103	255 291	97
207 886	226	238 340	117	255 439	138
209 114	59	238 450	123	255 440	163
210 804	141	238 554	98	256 335	146
212 209	85	239 309	265	256 400	137
212 706	208	239 909	117	256 563	182
213 852	95	241 339	118	256 855	124
215 531	59, 166	241 510	112	257 188	58
215 532	100, 105	241 852	207	257 769	264
215 907	85	242 989	208	258 146	125
216 264	171	243 469	225	259 030	54
217 037	111	243 797	106, 108	259 501	163
217 315	85	243 839	117	259 647	113
218 671	46	244 452	108	259 648	113
219 932	108	244 487	160	259 649	113
220 090	262	244 496	200	259 702	123
220 354	193	244 732	53	259 870	127
220 670	99	245 873	137	259 871	124
221 211	262	246 017	143	259 996	124
222 237	112	246 064	233	260 010	115, 128
222 918	136	246 077	209	261 508	203
223 027	181	246 334	117	262 325	194
223 408	123	246 377	124, 128	262 823	125
224 628	111	246 554	113, 128	263 612	126
224 950	232	247 852	124	263 692	194
227 780	181	248 290	51	263 905	89
227 854	207	248 697	110	264 898	94
228 338	141	248 828	97	264 920	138

Verlag von Otto Spamer in Leipzig-Reudnitz

Chemische Technologie

in Einzeldarstellungen

Herausgeber:

Prof. Dr. Ferdinand Fischer
Göttingen-Homburg

.....

Bisher erschienen folgende Bände:

Allgemeine chemische Technologie:

Kolloidchemie. Von Prof. Richard Zsigmondy, Göttingen.
Mit 37 Abbildungen. Geh. M. 15.—, geb. M. 17.—.

Sicherheitseinrichtungen in chemischen Betrieben. Von Geh.
Reg.-Rat Prof. Dr.-Ing. Konrad Hartmann, Berlin. Mit
254 Abbildungen. Geh. M. 15.50, geb. M. 17.—.

Zerkleinerungsvorrichtungen und Mahlanlagen. Von Ing. Carl
Naske, Berlin. Mit 257 Abbildungen. Geh. M. 13.50, geb.
M. 15.—.

Mischen, Rühren, Kneten. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr.-Ing.
H. Fischer, Hannover. Mit 122 Abbildungen. Geh. M. 5.75,
geb. M. 7.—.

Sulfurieren, Alkalischemelze der Sulfosäuren, Esterifizieren. Von
Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Wichelhaus, Berlin. Mit 32 Ab-
bildungen und 1 Tafel. Geh. M. 7.50, geb. M. 8.75.

Verdampfen und Verkochen. Mit besonderer Berücksichtigung
der Zuckerfabrikation. Von Ing. W. Greiner, Braunschweig.
Mit 22 Abbildungen. Geh. M. 6.75, geb. M. 8.—.

**Filtern und Pressen zum Trennen von Flüssigkeiten und festen
Stoffen.** Von Ing. F. A. Bühler. Geh. M. 8.75, geb. M. 10.—.

Die Materialbewegung in chemisch-technischen Betrieben. Von
Dipl.-Ing. C. Michenfelder. Mit 261 Abbildungen.

Heizung und Lüftung in chemisch-technischen Fabrikbetrieben.
Von Obering. V. Hüttig, Dresden. Mit 156 Abbildungen.

Ausführliche Verzeichnisse versendet der Verlag kostenlos.

Verlag von Otto Spamer in Leipzig-Reudnitz

Chemische Technologie in Einzeldarstellungen

Herausgeber:
Prof. Dr. Ferdinand Fischer
Göttingen-Homburg

.....
Bisher erschienen folgende Bände:

Spezielle chemische Technologie:

Kraftgas, seine Herstellung und Beurteilung. Von Prof. Dr. Ferd. Fischer, Göttingen-Homburg. Mit 186 Abbildungen. Geh. M. 12.—, geb. M. 13.50.

Das Acetylen, seine Eigenschaften, seine Herstellung und Verwendung. Von Prof. Dr. J. H. Vogel, Berlin. Mit 137 Abbildungen. Geh. M. 15.—, geb. M. 16.50.

Die Schwelteere, ihre Gewinnung und Verarbeitung. Von Direktor Dr. W. Scheithauer, Waldau. Mit 70 Abbildungen. Geh. M. 8.75, geb. M. 10.—.

Die Schwefelfarbstoffe, ihre Herstellung und Verwendung. Von Dr. Otto Lange, München. Mit 26 Abbildungen. Geh. M. 22.—, geb. M. 24.—.

Zink und Cadmium und ihre Gewinnung aus Erzen und Nebenprodukten. Von R. G. Max Liebig, Hüttendirektor a. D. Mit 205 Abbildungen. Geh. M. 30.—, geb. M. 32.—.

Das Wasser, seine Gewinnung, Verwendung und Beseitigung. Von Prof. Dr. Ferd. Fischer, Göttingen-Homburg. Mit 111 Abbildungen. Geh. M. 15.—, geb. M. 16.50.

Chemische Technologie des Leuchtgases. Von Dr. Karl Th. Volkmann. Mit 82 Abbildungen. Geh. etwa M. 12.—, geb. etwa M. 13.50.

Die Industrie der Ammoniak- und Cyanverbindungen. Von Dr. F. Muhlert, Göttingen. Mit 54 Abbildungen.

Ausführliche Verzeichnisse versendet der Verlag kostenlos.

Verlag von Otto Spamer in Leipzig-Reudnitz

Chemische Apparatur

**Zeitschrift für die maschinellen und apparativen
Hilfsmittel der Chemischen Technik**

Herausgeber: Dr. A. J. Kieser

Erscheint zweimal monatlich in Großquartformat

Bezugspreis

vierteljährlich 4 M., fürs Ausland bei direkter Zusendung 4.80 M.

.....

Die „Chemische Apparatur“ enthält für alle auf diesem Spezialgebiet Arbeitenden (chemische Fabriken, Maschinen- und Apparaturbau-Firmen, Konstrukteure, Chemiker und Ingenieure) eine Fülle wertvollen Materials.

Die Aufsätze

bringen wissenschaftliche Übersichten und Untersuchungen sowie Einzelberichte über Neues und Wichtiges auf dem Gebiete der maschinellen und apparativen Hilfsmittel chemischer Fabrikbetriebe.

Die Zeitschriften- und Patentschau

mit ihren vielen Hunderten von Referaten und Abbildungen, sowie die

Umschau und die **Berichte über Auslandspatente**

gestalten die Zeitschrift zu einem

**Zentralblatt für das Grenzgebiet von
Chemie und Ingenieurwissenschaft.**

Mitteilungen aus der Industrie, Patentanmeldungslisten, sowie Bücher- und Kataloge-Schau dienen ferner den Zwecken der Zeitschrift.

Probenummern kostenlos und postfrei vom Verlag

PROMETHEUS



ILLUSTRIERTE WOCHENSCHRIFT ÜBER
DIE FORTSCHRITTE IN GEWERBE,
INDUSTRIE UND WISSENSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON
DR. A. J. KIESER

Durch alle Buchhandlungen
und Botanstellen zu beziehen. Erscheint wöchentlich einmal.
Preis vierteljährlich 4 Mark.

Die zahlreichen Wissensbedürftigen, die ohne viel Zeitverlust die technischen und naturwissenschaftlichen Fortschritte unserer Zeit verfolgen wollen, finden im „Prometheus“ den berufensten Führer, ausgezeichnet durch seine Vielseitigkeit, seine Allgemeinverständlichkeit bei wissenschaftlicher Gründlichkeit und seine Anpassung an die praktischen Bedürfnisse.

Zuschriften für die Schriftleitung sind zu richten an den Herausgeber Herrn W. Ostwald, Großbothen. Abonnement- und Anzeigen-Aufträge an den Verlag von Otto Spamer, Leipzig-Neuditz, Buchenweg 26. Bezugspreis vierteljährlich 4 Mk., direkt unter Kreuzband nach ausserdeutschen Ländern des Weltpostvereins 5,50 Mk. Einzelne Nummern je 40 Pf. - Anzeigen die Fortsetzung einer Spalte kostet 40 Pf. Bei Wiederholungen Rabatt. Beilagen nach vorheriger Übereinkunft. - Erfüllungsort für alle Zahlungen Leipzig.

VERLAG VON OTTO SPAMER III LEIPZIG.

Bezugspreis vierteljährlich 4 Mark
Probenummern kostenlos und postfrei vom Verlag

Verlag von Otto Spamer in Leipzig-Reudnitz

Feuerungstechnik

Zeitschrift für den Bau und Betrieb feuerungstechnischer Anlagen

Schriftleitung: Dipl.-Ing. Dr. P. Wangemann

Monatlich 2 Nummern in Großquart. Preis vierteljährlich 4 Mark, fürs Ausland bei direkter Zusendung 4.80 Mark

.....

Zweck und Ziel: Die „Feuerungstechnik“ stellt sich die Aufgabe, die gesamten wissenschaftlichen und praktischen Fragen des Feuerungswesens zu einem abgeschlossenen Ganzen zusammenzufassen.

Originalaufsätze: Die „Feuerungstechnik“ erschöpft sich aber nicht mit der Zusammenfassung der einzelnen Anwendungsgebiete, sondern sie sieht ihre Hauptaufgabe in der Förderung der engen Verbindung und des regen Austausches zwischen der Wissenschaft und der Praxis. Zu diesem Zwecke erscheinen in jedem Hefte ein wissenschaftlicher Artikel und mehrere aus der Praxis hervorgegangene Originalaufsätze.

Umschau. Sprechsaal: Neben diesen Originalaufätzen bringt jedes einzelne Heft unter der Rubrik „Umschau“ eine große Anzahl von Berichten über die in andern Zeitschriften erschienenen Originalaufsätze. Außerdem werden interessante Einzelercheinungen, Unglücksfälle, Gerichtsentscheidungen u. dgl. an dieser Stelle mitgeteilt. Die „Umschau“ hat den Zweck, dem Leser in kurzer, gedrängter Form so eingehend zu berichten, daß es für das Verständnis nicht nötig ist, auf die angeführte Quelle zurückzugreifen. — Der Sprechsaal dient dem sachlichen Meinungs austausch der beteiligten Kreise.

Zeitschriften- und Druckschriftenschau. Bücherbesprechungen:

Die Rubrik „Zeitschriftenschau“ hat im Gegensatz zur „Umschau“ die Aufgabe, den Leser auf einen wichtigen Aufsatz hinzuweisen, ohne selbsterschöpfend den Inhalt wiederzugeben. Dadurch ist es möglich, den Leser der „Feuerungstechnik“ auf die wichtigen Aufsätze der übrigen in- und ausländischen Literatur aufmerksam zu machen. Die Zeitschriftenschau umfaßt ca. 90 Zeitschriften. Die Berichterstattung wird durch ausländische Korrespondenten wesentlich beschleunigt, so daß sämtliche Zeitschriften des In- und Auslandes jeweils einen Monat nach ihrem Erscheinen angeführt werden.

Patent- u. Gebrauchsmusteranmeldungen. Briefkasten: Schließlich werden in jeder einzelnen Nummer die zur Bekanntmachung u. Auslage gelangenden deutschen Patent- u. Gebrauchsmusteranmeldungen der letzten 14 Tage veröffentlicht. — Wichtige Fragen von fachlichem Wert werden im Briefkasten beantwortet.

Mitarbeiter: Die Mitarbeiter sind durchweg bewährte Fachleute der Wissenschaft und Praxis.

Zu beziehen durch alle Buchhandlungen sowie durch die Post
Probenummern kostenlos und postfrei vom Verlag

Verlag von Otto Spamer in Leipzig-Reudnitz

Kraftgas seine Herstellung und Beurteilung. Von Professor
..... Dr. Ferd. Fischer, Göttingen-Homburg. Mit 186 Fi-
guren im Text. Geheftet M. 12.—, gebunden M. 13.50.

Stahl und Eisen: Fischers Buch ist eine sehr umfangreiche und besonders für den Praktiker sehr wertvolle Arbeit, weil kaum eine Frage chemisch-technischer Natur von Wichtigkeit vorkommen kann, die nicht eingehend behandelt und kritisch gewürdigt ist, und zwar mit einem um so sichereren Urteil, als Fischer durch seine eigenen Forschungen weiß, worauf es dem Praktiker ankommt. Die klare Ausdrucksweise ist besonders bemerkenswert, sie erleichtert die Benutzung des Buches ungemein.

Chemiker-Zeitung: Es ist dankbar anzuerkennen, daß der als Forscher und Schriftsteller besonders auf dem Gebiete der Brennstoffe seit vielen Jahrzehnten tätige Verfasser die Bearbeitung des obengenannten Themas selbst übernommen hat; denn das vorliegende Buch enthält die erschöpfendste Behandlung, welche dem eigentlichen Kraftgas (Generatorgas) bis heute zuteil geworden ist.

Das Wasser seine Gewinnung, Verwendung und Beseiti-
..... gung. Von Prof. Dr. Ferd. Fischer, Göttingen-
Homburg. Mit 111 Abbildungen. Geheftet M. 15.—, gebunden M. 16.50.

Chemikerzeitung: Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Werk des seit langen Jahren auf diesen Gebieten tätigen und bekannten Verfassers eine wertvolle Bereicherung unserer Wasser- und Abwasserliteratur darstellt und warm empfohlen werden kann.

Die chemische Industrie: ... Der Verfasser hat wieder einmal mit gewohnter Gründlichkeit und der ihm eigenen großen Sachkunde ein Werk geliefert, dessen Erscheinen von ausnahmslos allen Interessentenkreisen, denen an einem ernsthaften Eindringen in die so schwierige Materie gelegen ist, begrüßt werden kann ...

Die Schwelteere ihre Gewinnung und Verarbeitung.
..... Von Dr. W. Scheithauer, Direktor.
Mit 70 Figuren im Text. Geheftet M. 8.75, gebunden M. 10.—.

Zeitschrift für angewandte Chemie: So ist es dem Verfasser gelungen, eine mustergültige, exakte Darstellung aller in Betracht kommenden Apparate und üblichen Methoden zu bringen ... Die bündige aber eingehende Darstellung behandelt das Thema erschöpfend und korrekt ... Das Werk kann allen denen, die sich mit Schwelteeren und deren Derivatens theoretisch oder praktisch zu beschäftigen haben, oder sich auf diesem Gebiete Rat holen wollen, angelegentlichst empfohlen werden.