



# PATENTNI SPIS BR. 6268

**Dr. Nikodem Caro, Berlin i Dr. Albert R. Frank, Berlin-Halensee.**

Postupak za dobijanje cianamida zemnoalkalnih metala i magnezijuma.

Prijava od 21. oktobra 1927.

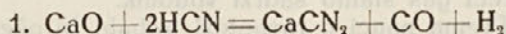
Važi od 1. januara 1929.

U literaturi je opisan veći broj metoda za obrazovanje zemnoalkalnih cianamida (sравни Belstein, IV. izd. sv. III. str. 78). Ni jedan od tih metoda ne može se usavršiti za dobijanje čistih soli, jer učestvuju u reakciji atomi, koji ne pripadaju molekulu i koji ne postaje u gasnom obliku ili ne prelaze u ovaj. Obrada cianamida sa vodenim tečnostima nije zgodna i zato je nemoguće ukloniti molekulski, strane atome iz reakcione smeše.

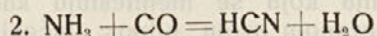
Međutim na veliko iznenađenje konstatovano je, da dejstvo gasne cianovodonične kiseline na okside ili na toploti obrazovane oksidne soli pomenutih metala, lako izaziva obrazovanje cianamida iz dole opisanih uslova. Trebalo bi dakle očekivati obrazovanje cianamida analoga obrazovanju alkalnog cianida iz alkalnog karbonata i gasne cianovodonične kiseline. U stvari postaje prvo kalciumcianid ako se gasna cianovodonična kiselina na pr. na 350°C vodi preko kalcium oksida ili kalcium karbonata na temperaturama iznad 420° nahodi se u proizvodu ove reakcije pored cianamida i cianid, čiji deo rasti sa rastućom temperaturom tako, da se iznad 550—600° ne nalazi više cianid već isključivo cianamid.

Valja pretpostaviti, da pri prelazu cianida u cianamid po obrascu sa  $(CN)_2 - CaCN_2$  plus C mora postati slobodan ugljenik, koji će proizvod neželjeno načiniti nečistim. Ova pretpostavka je naročito verovatna, jer je i pri azotiranju karbida u krečni azot verovatan prelaz cianidnog stupnja

u sledeći raspad cianida u cianamid i prema tome nalazi odgovarajuća količina elementarnog ugljenika u azotiranom proizvodu, kao što je utvrđeno analizom reakcionih gasova, javlja se odvojeni ugljenik — mesto u elementarnom obliku — kao ugljen monoksid pored ekvivalentne količine vodonika. Dobivena tela su čisto bela. Prema tome se reakcija mora predstaviti ovom reakcijom:



Pri daljem izvođenju postupka opaženo je da se sa podjednako dobrim iskorišćenjem dospeva do pomenutih metalnih cianamida, ako se pusti da na okside ili na jedinjenja, koja na topлом obrazuju okside — kao hidroksidi, karbonati — dejstvuju cianovodonične smeše iz amoniaka i ugljen monoksida. Takve smeše mogu se po već poznatim postupcima preko kontakta (na pr. platine, cer-oksida, aluminium-oksida i t. d.) prevesti u ciano-vodoničnu kiselinu po obrascu:



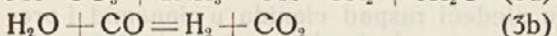
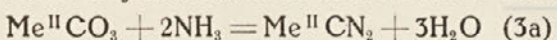
Ne bi se moglo ni na koji način predvideti, da se takve početne smeše bez prethodnog reagiranja mogu upotrebiti na mesto već obrazovane cianovodonične kiseline iz amoniaka i ugljen monoksida koje su tako nepovoljne i ista se mogu samo dobiti pri velikom razblaživanju pa i onda uz znatan gubitak u vezanom azotu razlaganjem amoniaka, da ona ne mogu dati po-

voda za primenu u smislu ideje pronalaska.

Stvaran opit pokazao je, ako se na pr. amonično-ugljen-monoksidna smeša iznad 400° —prvenstveno utemperaturnim granicama od 650—850° priobičnom ili povećanom pritisku vodi preko oksida, hidroksida ili karbonata zemno-alkalija i magneziuma, da se dobijaju visoko procentni cianamidi pomenutih metala sa stvarnim iskorišćenjem od 100% u čvrstoj fazi vezanog ili kao amoniak natrag dobivenog azola, tako na pr. iz kalcium-oksida, kao pečeni kreč, ili iz kalcium hidroksida, kao krečni hidrat, ili iz kakvog drugog kalciumovog jedinjenja visokoprocenlnog kalciumcianamida, koje na toploti daje kalcium oksid.

Kao što se vidi iz jednačine obrazovanja cianovodonične kiseline i iz gornje reakcione jednačine pri reakciji se obrazuje prvo voda.

Prisustvom ugljen-monoksida povoljno se utiče na odvajanje vode (jed. 2) u smislu obrazovanja cianamida. Ako ne želimo primarno obrazovanje cianovodonične kiseline, onda se jednačina može formulisati i ovako:



Dakle voda se stalno uklanja u jedn. 3a tako, da ova prelazi na desnu stranu. Istovremeno postala ugljena kiselina povoljno utiče na disocijaciju karbonata, time, što ona rekarbonizacijom eventualno postalog kalcium oksida produžava moć vezivanja azota odnos. prvo stvara kod oksida. Kao dokaz za ovo shvaćanje možemo pomenuti, da odlazeći gas stalno sadrži vodonik.

Prema nauci o ravnoteži trebalo bi očekivati, da prisustvo ili primesa vode bilo u gasnoj struji bilo u čvrstom telu nepovoljno dejstvuje, na pr. ako se upotrebi ovlaženi kreč, gašeni kreč ili karbonat. Međutim na opšte iznenađenje, opaženo je, da dodavanje vode u maloj količini ili prime na prirodno vlažnog materijala izaziva znatno brže obrazovanje cianamida.

Izvesna teškoća pri izvođenju postupka leži prvo u tome, što se kako cianovodonična kiselina tako i smeše razlažu nekim metalima, na pr. u prvom redu gvožđem. Ova razlaganja koja se manifestuju kao gubitak u vezanom azotu odnos. lučenju ugljenika, znatno se omogućavaju, ako se po mogućstvu ukloni prisustvo, gvožđa t. j. upotrebljava keramički materijal, kvarc, silikati ili metali kao cink, bakar i njegove legure, koje služe za aparate ili iz gasova uklone sva gvoždena jedinjenja (karbonil-jedinjenja).

Naročito se je pokazalo kao efikasno održavanje izvesne sumporne koncentracije

u dejstvujućem gasu na pr. dodavanjem sumporvodonika ili sumpor ugljenika u početku ili za vreme dejstvovanja. Tako isto dejstvuju dodatci sulfida odnosno sumpor, na jedinjenja kao magnezium sulfid ili kalcium sulfat na čvrstu fazu. Dejstvo ove primese sumpornih jedinjenja počiva na „trovanjima“ katalizatora koji razlažu gasove.

Reakcija odnosno obezbeđenje reakcionog toka u odnosu na cianamide može se pojačati dodavanjem primese za početne metalne karbonate. Kao takvi su se pokazali kao podesni haloidi alkalnih metala, zemno-alkalija i magneziuma, kao i karbonati, sulfati i t. d. Tako isto i soli bakra, srebra i cinka.

Po gornjem postupku dobiveni metalni cianamidi jesu čisto beli, slobodni od tuđih primesa, naročito od ugljenika i visoko procentni su. Njih valja upotrebljavati za hemiske reakcije ili direktno.

Zalim je pronađeno, da se ova reakcija može preneti na druge zemno-alkalne metale: dobija se na ovaj način magnezium cianamid, koji se odlikuje svojom visokom sadržinom azota od 43.6% a za koga nije poznat drugi način dobijanja. U mesto oksida mogu se ovde upotrebiti i oksid — obrazujuće soli, kao na pr. karbonati itd.

Jasno je da postupak nije ograničen na pojedinačne metalne okside, odnosno karbonate, hidrokside i t. d. već se mogu upotrebiti i prirodne i veštačke smeše više karbonata, kao što je dolomit ili barium-oksidi kalcium-oksidi odnos. karbonatne smeše.

Prisustvo indiferentnih gasova kao azota kat kad je korisno kao sredstvo za rezblazivanje.

U ovom pronalasku navedena oba oblika izvođenja mogu se i na ovaj način kombinirati.

Prvo se u prvom stupnju iz smeše amoniaka i ugljen-monoksida pravi cianovodonična kiselina (na poznati način) i ova u drugom stupnju, koji može biti u tesnoj vezi sa prvim odnosno aparature i ova pušta da dejstvuje na okside ili na jedinjenja zemno-alkalija i magneziuma, koja na toploti obrazuju okside.

Primeri izvođenja:

1. Kalcium-karbonat se dva časa u električnoj cevastoj peći zagreva na temperaturi od 750—850°C u struji cianovodonične kiseline i hladi u indiferentnoj gasnoj struji. Dobiveni proizvod je beo kao sneg i ima preko 99%  $\text{CaCN}_2$ . Slični proizvodi dobijaju se, ako se mesto cianovodonične kiseline upotrebe za isto ili duže vreme smeše amoniaka-ugljen monoksida na pr. u srazmeri 80:20.

2. Suhi magnezium-oksidi se 3 časa zagreva pri 650—750°C u cianovodoničnoj kiselini. Dobija se proizvod sa 36% N=82,5% MgCN<sub>2</sub> koji se mlevenjem i obnovljenom obradom može obogatiti.

#### Patentni zahtevi:

1. Postupak za dobijanje cianamida zemnoalkalnih metala i magneziuma, naznačen time, što se gas cianovodonične kiseline sam ili u smeši sa indiferentnim gasovima na običnom ili povećanom pritisku i na temperaturama iznad 400° vodi preko oksida ili soli koje obrazuju oksid pomenutih metala.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se mesto gasa cionovodonične kiseline, smeše iz amoniaka i ugljen monoksida puštaju da dejstvuju na temperaturama iznad 400° prvenstveno između, 650—850° na običnoj ili povećanoj pritisku, na jedinjenja, koja obrazuju okside, hidrokside, karbonate zemnoalkalnih metala ili magneziuma.

3. Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se gasovi ili početni materijal upotrebljuje u prisustvu ili po dodavanju malih količina vode.

4. Postupak po zahtevu 1—3, naznačen time, što se dejstvujućem gasu dodaju ma-

le količine katalizatorskih otrova, na pr. sumporna koncentracija dodavanjem sumpor vodonika ili sumpor ugljenika u početku ili za sve vreme se dodaju čvrstom početnom materijalu takvi katalizatorski otrovi, kao što su sulfidi ili jedinjenja istih metala ili drugih koja se redukuju u sulfid.

5. Postupak po zahtevu 1, 2 i 4, naznačen time, što se početnim materijama dodaju haloidne soli, karbonati, sulfati alkalijske, zemnoalkalijske i magneziuma odnos. bakra, cinka ili srebra i to u malim količinama.

6. Postupak po zahtevu 1—4, naznačen time, što se radi sa aparalima, koji nemaju u sebi gvožđe ili jedinjenja gvožđa u čvrstom ili gasnom stanju već sa materijalom od keramičke mase, kvarca ili metala, kao što su cink, bakar i njegova legura.

7. Postupak po zahtevu 1—6, naznačen time, što se kao početni materijal upotrebljuje prirodne ili veštačke smeše više oksida odnosno karbonata.

8. Postupak po zahtevu 1—7, naznačen time, što se prvo iz amoniakno ugljen monoksidnih smeša stvara sa kontaktima cianovodonična kiselina i ova odmah zatim pušta da dejstvuje na okside ili soli zemno-alkalnih metala ili magneziuma, koje obrazuju okside.

