

dem Gesellschaftsmitglied Dr. A. Frank sen. die Herren Dr. Gg. Erlwein und M. Voigt von der Firma Siemens & Halske und Dr. Frank jun. sind.

## Die Nutzbarmachung des freien Stickstoffs der Luft für Landwirtschaft und Industrie.

Von Dr. Frank, Charlottenburg.<sup>1)</sup>

Die stetig zunehmende Bevölkerung aller Kulturländer und die in gleichem Maße steigenden Ansprüche für bessere Ernährung erfordern eine ausgedehntere und zugleich intensivere Kultur des Bodens, für welche die frühere, lediglich auf Viehhaltung und animalische Dünung begründete Landwirtschaft nicht mehr genügt.

Speziell seit Liebigs bahnbrechenden Forschungen hat deshalb die Verwendung künstlicher Düngemittel in stetig steigender Progression Eingang gefunden.

Von den für Entwicklung und Gedeihen der Pflanzen wichtigen Nährstoffen sind es namentlich drei, für deren Bedarf die der Landwirtschaft direkt und in nächster Nähe zugänglichen Quellen nicht ausreichen und für deren Beschaffung in geeignet konzentrierter und leicht assimilierbarer Form sie deshalb den Handel und die Technik in Anspruch nehmen muß.

Genügte solchen Anforderungen bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts die Zufuhr von Knochenmehl und Peruguano, so trat bei letzterem infolge rasch gesteigerten Bedarfes eine schnelle Erschöpfung der immerhin nur begrenzten Vorräte ein. Ebenso war die Zufuhr von Knochenmehl und anderen animalischen Dünungstoffen, wie Horn-, Blut- und Fleischmehl, welche ja nur der landwirtschaftlichen Produktion anderer Länder entnommen werden konnten, nur eine beschränkte; sie verminderte sich sogar stetig, nachdem die betreffenden Produktionsländer den Wert dieser Stoffe für ihren eigenen Ackerbau selbst erkannten und ausnutzten.

Infolge der so erwachsenen Notlage wurden die Vorkommen von Phosphaten und Kalisalzen, sowie von Stickstoffverbindungen, welche das Mineralreich bietet, für die landwirtschaftliche Verwendung erschlossen. Ich muß es hier unterlassen, auf die Gewinnung von Phosphat- und Kalidüngern, an welch letzteren ich ja selbst mitarbeiten konnte, näher einzugehen, und beschränke mich darauf,

<sup>1)</sup> Vortrag gehalten in Sektion VII des V. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie zu Berlin 1903. Vergl. auch Zeitschr. angew. Chemie 1903, 520.

Ihnen über die bisherige und voraussichtlich weitere Entwicklung der Gewinnung konzentrierter stickstoffhaltiger Düngstoffe zu berichten.

Obwohl es den Chemikern seit dem Aufang exakter Forschungen bekannt war, daß die den Erdball umgebende Atmosphäre ein immenses unerschöpfliches Stickstoffreservoir bietet, waren alle Versuche, aus diesem Vorrat irgend welche für die Landwirtschaft verwertbaren Düngstoffe in technisch ausführbarer Art zu gewinnen, bis vor wenigen Jahren erfolglos. Als Ersatz für den im Peruguano nicht mehr ausreichend erhältlichen Düngerstickstoff wurde deshalb in erster Reihe der an der Westküste von Amerika in mächtigen Lagern aufgefundenen Natron-salpeter verwendet, sowie weiter die Ammoniaksalze, welche als Nebenprodukt der trockenen Destillation der Steinkohle zuerst in den Gasanstalten und später auch in den Kokereien in Form von schwefelsaurem Ammoniak erhalten wurden.

Die Verwendung des Chilisalpeters, die zunächst nur zu technischem Zwecke erfolgte, datiert für die Landwirtschaft etwa aus dem Jahre 1860. Damals betrug der Gesamtexport dieses Salzes von der Westküste Amerikas 68500 tons; er stieg

1870 auf	182 000 tons
1880 -	225 000 -
1890 -	1025 000 - ;
1900 -	1453 000 - ;

letztere Zahl repräsentiert für die europäischen Konsumenten einen Wert von rund 250 Mill. M., wovon auf Deutschland bei rd. 500 000 tons Import ca. 90 Mill. M. entfallen.

Die Produktion von Ammoniaksalzen, welche sich nicht, wie beim Chilisalpeter, auf ein fertiges natürliches Rohmaterial stützt, sondern als Nebenprodukt anderer Industrien von deren Entwicklung abhängig ist, konnte sich deshalb auch nicht in so rascher, dem Bedarf genügender Weise entwickeln. Die Weltproduktion an schwefelsaurem Ammoniak, welche im Jahre 1860 etwa 10000 tons betrug, stieg daher bis zum Jahre 1900 auf nur 493 000 tons im Werte von 105 Mill. M. Auch für den Verbrauch von schwefelsaurem Ammoniak steht Deutschland mit ca. 150 000 tons im Werte von 30 Mill. M. an der Spitze.

Der Gesamtwert der jetzigen Weltproduktion von Nitrat und Ammoniak berechnet sich hiernach auf 360—380 Mill. M.; davon kommen auf den Verbrauch in der chemischen Technik etwa 25 Proz. mit rund 90 Mill. M., während der Rest von 75 Proz. mit rund 270 Mill. M. auf den verhältnismäßig noch immer beschränkten landwirtschaftlichen Konsum kommt.

Zu den großen Bedenken und Gefahren, welche in national-ökonomischer Beziehung durch die Abhängigkeit der europäischen Landwirtschaft von den Salpeterproduzenten der fernen Westküste Amerikas geschaffen werden, hat sich aber noch die andere Sorge gesellt, daß mit dem stetig wachsenden Verbrauch des Chilisalpeters die vorhandenen Lagerstätten in nicht zu ferner Zeit einer Erschöpfung ebenso sicher entgegensehen, wie dies seinerzeit beim Peruguano der Fall war.

Die Ermittlungen, die in dieser Beziehung von zuverlässigen Experten angestellt wurden, haben in der Tat ergeben, daß bei dem jetzt ständig zunehmenden Export die Erschöpfung der bisher als abbauwürdig geltenden Salpeterlager innerhalb 30—40 Jahren eintreten wird. Daß eine solche Verminderung der Lager in Verbindung mit den Bestrebungen von Trust- und Monopol-Gesellschaften auch eine Verteuerung der für die Landwirtschaft unentbehrlichen Stickstoffdüngung herbeiführen muß, ist ohne weiteres erkennbar, und schon dieser Gesichtspunkt allein bot für die Technik einen immer erneuten Ansporn zur Lösung des bisher noch offenen Problems der Nutzbarmachung des freien Luftstickstoffs.

Wie vorher angegeben, beträgt der Jahresimport Deutschlands an Chilisalpeter jetzt ca. 500000 tons, welche bei rund 15,8 Proz. Stickstoffgehalt eine Stickstoffzufuhr von 79000 tons repräsentieren. Dieselbe Stickstoffmenge findet sich aber in der rund 100 000 tons wiegenden Luftsäule, welche über 1 Hektar = 10000 qm der Erdoberfläche ruht. Das Rohmaterial für Herstellung der Stickstoffverbindungen war und ist also stets und überall geboten, aber das zum Glück für alle Lebewesen äußerst passive Verhalten des atmosphärischen Stickstoffs bot den Versuchen zu einer chemischen Bindung die schwersten Hindernisse.

Priestley hatte bereits 1785 festgestellt, daß sich der Luftstickstoff unter Einfluß der elektrischen Funken mit Sauerstoff zu Salpetersäure vereinigt. Fownes und Young, sowie Bunsen und Playfair fanden dann, daß beim Überleiten von Stickstoff über Kohle und Alkalien Cyan und Ammoniak gebildet werden. Marguerite und Sourdeval, sowie später Ludwig Mond und Solvay suchten diesen Prozeß technisch auszunutzen, indem sie für Herstellung von Cyan und Ammoniak Stickstoff bei sehr hoher Temperatur über Gemische von Ätzbarium und Kohle leiteten, doch scheiterten diese Versuche an der Unmöglichkeit, Apparate zu konstruieren, welche der erforderlichen hohen Temperatur widerstanden.

1869 stellte Berthelot Cyanwasserstoff dar, indem er elektrische Funken durch ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff führte oder Stickstoff über glühende Gemische von Kohle und Kaliumcarbonat leitete, und seitdem bringt die chemische Literatur in nahezu regelmäßiger Folge immer wieder Berichte von erneuten wissenschaftlich interessanten, aber technisch erfolglosen Experimenten, die zur Erreichung des so wichtigen Ziels gemacht wurden.

Erst nachdem Werner Siemens das Prinzip der Dynamomaschine gefunden und technisch ausgebildet und in Gemeinschaft mit William Siemens die hierdurch in unbeschränkter Weise gewinnbare elektrische Energie zur Erzeugung starker Ströme und hoher Temperaturen nutzbar gemacht hatte, war die Grundlage für eine rationelle Verwertung des Luftstickstoffs geschaffen.

Unter Zuhilfenahme der Elektrizität erwies sich sowohl die Verbrennung des Stickstoffs zu Salpetersäure, wie auch die Bindung des Stickstoffs in Form von Cyan und Derivaten desselben praktisch ausführbar. Für Oxydation des Luftstickstoffs zu salpetriger Säure und Salpetersäure wurden zuerst von Siemens und später von Lovejoy und Bradley Apparate konstruiert, deren Wirksamkeit darauf beruht, daß ein Luftstrom einer großen Anzahl starker elektrischer Entladungen ausgesetzt wird und die hierbei gebildeten Oxydationsprodukte des Stickstoffs durch geeignete Absorptionsmittel aufgenommen werden.

Andererseits bot die im Jahre 1894 gleichfalls mit Hilfe elektrischer Energie durch Moissan und Willson geschaffene industrielle Herstellung der Carbide einen neuen Weg für die früher von Marguerite, Sourdeval und Mond versuchte Gewinnung des Luftstickstoffs in Form von Cyan und Ammoniak.

Diesen letzteren Weg habe ich gleich nach Bekanntwerden der neuen Methoden der elektrischen Carbidgebung eingeschlagen, obwohl Moissans Versuche, die Absorption des Stickstoffs durch die Carbide zu bewirken, zunächst negative Resultate ergeben hatten.

Im Verein mit Dr. Caro stellte ich seit Anfang des Jahres 1895 durch zahlreiche Arbeiten die Bedingungen fest, unter welchen die Bindung des Stickstoffs durch die Carbide der Alkalien und Erdalkalien, speziell Baryumcarbid, erfolgt. Behufs Durchführung dieser Versuche im großen technischen Maßstabe trat ich dann mit der Firma Siemens & Halske, welche sich, wie schon erwähnt, ebenfalls mit Verwertung des Luftstickstoffs seit längerer Zeit beschäftigt hatte, in Ver-

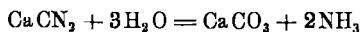
bindung, und stellte dieselbe hierfür nicht allein ihre ausgedehnten wissenschaftlichen und technischen Kräfte bereitwilligst zur Verfügung, sondern schuf auch unter der Firma „Cyanid-Gesellschaft“ ein der weiteren Verfolgung der Sache gewidmetes selbständiges Unternehmen.

Bei Beginn unserer Arbeiten hatte ich speziell die Darstellung von Cyaniden als der wertvolleren Stickstoffverbindungen ins Auge gefaßt und zeigte sich hierfür das Baryumcarbid besonders geeignet, da bei diesem die Anlagerung des Stickstoffs glatt erfolgte, indem  $\text{BaC}_2 + 2\text{N}$  ergaben  $\text{BaCy}_2$ , und das so gewonnene Cyanbaryum sich nach einfachen Methoden zu Blutlaugensalz und Cyanalkalien umarbeiten ließ.

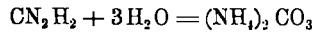
Weniger günstig erschien zunächst aber das Verhalten des Calciumcarbides gegen Stickstoff, da hierbei trotz anscheinend starker Absorption nur die Bildung einer sehr geringen Menge von Cyan nachgewiesen werden konnte. Genaue Untersuchungen des Reaktionsproduktes lieferten dann später das interessante Ergebnis, daß bei Aufnahme des Stickstoffs durch Calciumcarbid nicht Calciumcyanid, sondern unter Abscheidung von 1 Atom Kohlenstoff Calciumcyanamid gebildet wird:



Obgleich nun die Umwandlung des Calciumcyanamids in Cyanid technisch wohl durchführbar ist, bot doch sein im Verhältnis zum Baryumcarbid niedriges Atomgewicht, infolgedessen 64 Calciumcarbid für Bindung von 28 Stickstoff genügen, einen Hinweis darauf, daß mit Hilfe des Calciumcarbides auch die im Handel niedriger bewerteten Stickstoffverbindungen, welche für Düng zwecke benutzt werden (Ammoniak etc.), direkt aus dem atmosphärischen Stickstoff hergestellt werden könnten. Diese Annahme fand eine weitere Bestätigung, als Versuche ergaben, daß sich der gesamte Stickstoff des Calciumcyanamids, sowie des daraus rein dargestellten Cyanamids durch Erhitzen mit Wasser unter hohem Druck glatt in Ammoniak umsetzen ließ.



und



Die Inbetrachtnahme dieser Reaktion führt dann auch zu der Schlußfolgerung, daß auch das aus Carbid und Carbidgemischen durch Absorption von Stickstoff entstandene rohe Calciumcyanamid unter geeigneten Umständen als ein für die Pflanzenernährung direkt brauchbares Stickstoffdüngemittel verwendbar sein könne. Da das Calciumcyanamid oder, wie wir es technisch bezeichneten,

„der Kalkstickstoff“ ein in der agrikultur chemischen Forschung bisher noch nirgends erprobtes Material war, so konnte für die Ermittlung seines Verhaltens nur der direkte Vegetationsversuch Aufschluß geben.

Solche Versuche sind nun von Herrn Geheimrat Prof. Wagner in Darmstadt und von Herrn Dr. Gerlach in Posen seit dem Frühjahr 1901 in großer Zahl und unter mannigfachen Variationen, sowohl in Vegetationsgefäß, als auf freiem Lande angestellt und werden die erzielten Resultate demnächst von diesen Herren veröffentlicht werden.

Als Gesamtergebnis kann ich aber schon hier mittheilen, daß der in Form von Calciumcyanamid gegebene Stickstoff bei den verschiedenen Pflanzenkulturen in seiner Wirkung der gleichen Stickstoffmenge, welche in Form von Ammoniaksalzen verwendet wurde, nahezu äquivalent ist und auch hinter dem Effekt von Salpeterstickstoff nur wenig zurückbleibt.

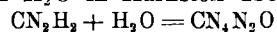
Nach den vorliegenden Versuchen wird der Stickstoff des Calciumcyanamids im Boden zunächst in Ammoniak umgewandelt und dann in gleicher Art wie dieses nitrifiziert.

Es bedarf wohl nicht der Ausführung, daß bei einem in seiner Zusammensetzung und Wirkung so völlig neuen Körper erst noch vielfache Studien gemacht werden müssen, um zunächst die für seine Verwendung passendsten Bodenarten und daneben auch die geeignete Form und Zeit der Aufbringung festzustellen. Hat es doch bei so einfachen Düngestoffen, wie schwefelsaures Ammoniak und Chilisalpeter, Jahrzehnte erfordert, bis in dieser Beziehung feste Erfahrungssätze geschaffen waren.

Der Stickstoffgehalt des Calciumcyanamids oder Kalkstickstoffs schwankt je nach dem dafür angewandten Herstellungsverfahren von 14—22 Proz., steht also dem von Chilisalpeter und schwefelsaurem Ammoniak nahe.

Stickstoffhaltige Körper von höchster Konzentration sind dagegen das reine Cyanamid  $\text{CN}_2\text{H}_2$  und das ihm homologe Dicyandiamid  $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ , welche beide 66 Proz. Stickstoff enthalten.

Wie weit diese Körper sich für Zwecke der Pflanzenernährung eignen, ist noch nicht ausreichend festgestellt, wenn es auch bekannt ist, daß Cyanamid durch einfache Aufnahme von  $\text{H}_2\text{O}$  in Harnstoff übergeht:



dagegen bilden Cyanamid und Dicyandiamid bei ihrer jetzt ermöglichten Massengewinnung nach Zusammensetzung und Verhalten ein wertvolles Ausgangsmaterial für den Aufbau anderer komplexer stickstoffhaltiger Verbindungen. Läßt sich doch beispielsweise durch Vereinigung von Sarkosin und Cyanamid

Kreatin herstellen, und das zur Bildung des Sarkosin (Methylglycin) erforderliche Methylamin ist ebenfalls aus Cyanamid zu gewinnen.

Ohne aber so weitgehende Perspektiven zu eröffnen, darf man es als heute bereits Erreichtes bezeichnen, daß wir jetzt mit

Hilfe der uns an vielen Orten zur Verfügung stehenden elektrischen Kraft im stande sind, den bisher so passiven Stickstoff der Atmosphäre zu binden, ihn in unsere Dienste zu zwingen und ihn so der Landwirtschaft und der Technik nutzbar zu machen.

## V. Internationaler Kongress für angewandte Chemie.

### Sektion I (Analytische Chemie, Apparate und Instrumente).

#### Bericht der Internationalen Analysen-Kommission.

##### b) Über die Darstellung der Analysenergebnisse.

Von W. Fresenius.

Bei der Darstellung der Analysenergebnisse wird inkonsequent verfahren. Teilweise formuliert man dieselben im Sinne der alten Berzeliuschen Theorie in der Weise, daß man z. B. Salze als aus Metallocyd und Säureanhydrid zusammengesetzt ansieht, teilweise im Sinne der modernen Auffassung, indem man die Metalle als solche aufführt; hierbei wird aber wieder bei der Bezeichnung der Säuren inkonsequent verfahren, indem man dieselben einmal als Anhydride, andererseits auch als Säuren selbst, also selbst dann mit vollem Wasserstoffgehalt anführt, wenn es sich um die Analyse von Salzen handelt. Um diesem Übelstand zu begegnen, schlägt Verf. vor, die Analysenresultate in einer Form auszudrücken, welche der Ionentheorie entspricht, und nicht nur die Kationen als solche aufzuführen, sondern auch die Anionen. Hierbei wären die Kationen einfach mit dem Namen der Metalle, also als Calcium, Kalium etc. anzuführen, bei den Anionen dagegen, um Verwechslungen zu vermeiden, das Wort Ion anzuhängen, z. B. Sulfat-Ion, Nitrat-Ion oder Schwefelsäure- bez. Salpetersäure-Ion. Enthält das betreffende Produkt Wasserstoff, so ist derselbe entweder als solcher aufzuführen oder in Verbindung mit dem Säurerest, z. B. könnte einfach-saures Natriumphosphat dargestellt werden als zusammengesetzt aus Natrium, Wasserstoff und Phosphat-Ion (Triphosphat-Ion)  $\text{PO}_4$  oder aus Natrium und Diphosphat-Ion  $\text{HPO}_4$ . — Bei Salzen, welche Metalle enthalten, die in verschiedenen Oxydationsstufen auftreten, kann man gleichzeitig die Wertigkeit zum Ausdruck bringen, indem man z. B. Eisen als Ferri- bez. Ferro-Ion anführt.

Mit Rücksicht darauf, daß die Ionen meist nur in Lösungen (auch festen Lösungen) auftreten und auch da meist ein mehr oder minder großer Bruchteil undissoziert bleibt,

macht Verf. den Eventual-Vorschlag, undissozierte Substanzen als Ionanden zu bezeichnen, also z. B. festes Kaliumsulfat zu bezeichnen als aus Kalium- und Sulfat-Ionand ( $\text{SO}_4$ ) bestehend. Da nicht vorausgesetzt werden kann, daß die neue Bezeichnungsart anders als sehr allmählich die bisherige ersetzen kann, so schlägt Verf. des weiteren vor, bei jeder Art von Formulierung dem Namen des betreffenden Bestandteils stets die Formel beizufügen, was besonders dann von Wichtigkeit ist, wenn die gebräuchliche Bezeichnung den damit bezeichneten Bestandteil nicht korrekt definiert, wie z. B. bei der gebräuchlichen Bezeichnung des Schwefelsäureanhydrids als Schwefelsäure. Die vom Verf. mitgeteilten Beispiele zeigen, daß seine Vorschläge bei einfachen Verhältnissen leicht durchführbar sind, daß sie aber bei komplizierteren Gemengen, wie bei der Formulierung von Glas- und Wasser-Analysen nicht ganz unerhebliche Schwierigkeiten bieten.

W. Fresenius berichtet

#### Über den Nachweis fremder Zutischungen im Portlandzement.

Als Portlandzement bezeichnet man ein durch Brennen einer Mischung von Kalkstein und Ton erhaltenes mit Wasser erhärtendes Produkt, dessen wesentlichstes Kennzeichen es ist, daß es bis zur Sinterung gebrannt ist. Die Masse wird nach dem Brennen sehr fein gemahlen. Sie darf bis zu 2 Proz. Gips enthalten. Da die als Kriterium des Portlandzements angegebene Sinterung nur bei in ziemlich engen Grenzen schwankender Zusammensetzung des Rohmaterials erfolgt, so ergibt sich durch diese Definition auch eine ziemlich genaue Bestimmung der relativen Mengenverhältnisse der Komponenten des Portlandzements.

Seit etwas mehr als zwanzig Jahren kommen nun Produkte als Portlandzement in den Handel, welche sich von dem oben definierten durch Zusätze unterscheiden, die teils in der Absicht zugefügt wurden, die Qualität des Zements zu verbessern, teils