

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1904. Heft 45.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annoncenexpedition von August Scherl G. m. b. H.,
Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Neuer Wall 60. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 33 (bei Ernst Keils Nach G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße, Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M. für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

Arthur Wiesler: Die Verwertung des freien Stickstoffs 1718.

G. Wimmer: Über die Wirkung der Nematoden auf Ertrag und Zusammensetzung der Zuckerrüben 1719.
Th. Knösel: Spritzflasche 1725.

Referate:

Analytische Chemie 1725; — Ätherische Öle und Riechstoffe; — Farbenchemie 1730.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau: Die gegenwärtige Lage der Starkstromindustrie in Deutschland 1734; — Wien; — Der Baumwollbau in Russisch-Zentralasien und die russische Baumwollindustrie 1737; — Die englischen Baumwollindustriellen in Manchester; — Handels-Notizen 1738; — Personal-Notizen 1739; — Neue Bücher; — Büchersprechungen 1741; — Patentlisten 1742; — Berichtigungen 1744.

Die Verwertung des freien Stickstoffs.

Vortrag, gehalten in der Monatsversammlung der österreichischen Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie in Prag.

Von Dr. ARTHUR WIESLER.

(Eingeg. d. 15.9. 1904.)

Die Bedeutung, die der freie Stickstoff für den Aufbau chemischer Verbindungen gewonnen hat, ist eine verschwindend geringe und steht in krassem Widerspruch zu der ungeheueren Verbreitung dieses Elements. Der freie Stickstoff bildet vier Fünftel Volumenteile der Atmosphäre, während der gebundene, der sich meist in der festen und flüssigen Erdrinde vorfindet, wahrscheinlich kaum ein Millionstel derselben ausmacht. Das Problem, den atmosphärischen Stickstoff für die Landwirtschaft und Industrie nutzbar zu machen, ist erst in jüngster Zeit in den Vordergrund des Interesses gerückt worden und bietet in verschiedener Richtung Aussicht auf Erfolg. Bereits Priestley hatte 1785 festgestellt, daß sich der Luftstickstoff unter dem Einfluß des elektrischen Funkens mit Sauerstoff zu Salpetersäure vereinige, und konnte im Gewitterregenwasser Nitrate, sowie Nitrite nachweisen, doch erst die fortschreitende Entwicklung der Elektrotechnik, welche es ermöglicht hat, große Mengen elektrischer Energie zu erzeugen und für diese Reaktion nutzbar zu machen, wies einen gangbaren Weg für die Herstellung von Salpetersäure und Nitraten aus dem Stickstoff der Luft. Daß das Problem, Stickstoffverbindungen z. B.

Salpetersäure, Nitrate, Düngemittel aus der atmosphärischen Luft auf elektrischem Wege herzustellen, von erheblicher wirtschaftlicher Bedeutung ist, bedarf wohl kaum hervorgehoben zu werden, wenn man sich erinnert, daß der europäische Konsum an Nitraten für die Sprengstofftechnik und Landwirtschaft allein einen Wert von 250 Millionen Mark repräsentiert. Angesichts des Bestrebens, das unerschöpfliche Stickstoffreservoir der Erde, welches für die chemische Technik einen Schatz bedeutet, nutzbar zu machen und uns im Konsum des Salpeters unabhängig von dem Produktionsgebiet in Südamerika zu machen, welches ohnedies einer Erschöpfung entgegengeht, muß man zugeben, daß diese Aufgabe der Verwertung des Luftstickstoffs zu den bedeutendsten gehört, welche der modernen Elektrotechnik und Elektrochemie zu lösen bleiben.

Die ersten Versuche zur Ausführung dieses Problems wurden von Crookes¹⁾, Losanitsch²⁾, v. Lepel³⁾, Salvadori⁴⁾, Lord Rayleigh⁵⁾ unternommen und bilden die Grundlage für die wirtschaftliche Ausführung dieses Verfahrens. Das Problem der Darstellung von Stickstoffverbindungen aus atmosphärischem Stickstoff mit Hilfe des elektrischen Stromes besteht in folgendem: Ein hochgespannter elektrischer Strom wird durch

¹⁾ Chem. News **65**, 301.

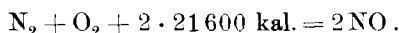
²⁾ Jahrb. d. Elektrochemie **4**, 385.

³⁾ Berl. Berichte **30**, 1027.

⁴⁾ Gaz. chim. ital. **30**, II, 389.

⁵⁾ J. Chem. Soc. **71**, 181 (1897).

die atmosphärische Luft geleitet, wobei der Stickstoff der Luft durch den Sauerstoff eine Oxydation erfährt im Sinne der Gleichung



Die Oxydation des Stickstoffs zu Stickoxyd ist eine endothermische Reaktion, bei der zur Unterhaltung des Oxydationsprozesses die beträchtliche Energie von 21600 Kalorien aufgewendet werden muß. Das Gleichgewicht des Reaktionsgemisches ist durch das Guldberg-Waagesche Massenwirkungsgesetz gegeben:

$$K = \frac{C_{N_2} \cdot C_{O_2}}{(C_{NO})^2},$$

wo C die Volumenkonzentrationen sind.

Aus dem Studium der durch jene Gleichung präzisierten Gleichgewichtsverhältnisse ergibt sich der Weg, auf welchem ein rationelles Verfahren zur Herstellung der Salpetersäure gefunden werden kann. Es handelt sich zunächst darum, die Abhängigkeit der Ausbeuten an NO von den einflußreichen Faktoren d. h.

1. von der Temperatur des Reaktionsgemisches,
 2. von der Intensität und Spannung des zugeführten Stromes,
 3. von der Zusammensetzung des in Reaktion tretenden Gasgemisches,
 4. von der Beschaffenheit der Elektroden
- kennen zu lernen und auf Grund dieser Forschungsergebnisse die günstigsten Bedingungen und besten Ausbeuten festzustellen.

Auf Grund zahlreicher Versuche, welche von v. Lepel, Muthmann und Hofer⁶⁾, Mc. Dougall und Howles ausgeführt wurden, hat sich gezeigt, daß die endothermisch verlaufende Oxydation des Stickstoffs zu Stickoxyd mit steigender Reaktionstemperatur zunimmt, daß die Ausbeuten an Stickoxyd umso größer werden, je mehr sich das Verhältnis der Konzentration von Sauerstoff und

Stickstoff $\frac{C_N}{C_O}$ der Zahl 1 nähert, je widerstandsfähiger das Metall der Elektroden ist, d. h. je höher sein Schmelzpunkt liegt — daher dürfte wohl Platin mit seinem Schmelzpunkt 1727° von den Metallen am geeignetesten sein —, und je geringer die Elektrodenentfernung ist. Diese Resultate lassen sich aus der oben angeführten Gleichgewichtsformel ableiten.

Nach dem Resultat mehrerer Versuche, welche Muthmann und Hofer in ihrer Arbeit: „Über die Verbrennung des Stickstoffs zu Stickoxyd in der elektrischen Flamme“, veröffentlicht haben, erhält man bei der Tem-

peratur des elektrischen Lichtbogens $t = 1800^\circ$ und Anwendung von Luft $\frac{C_N}{C_O} = 4$ den Wert der Konstante $K = 119$ und eine Ausbeute von 3 · 6 Volumenprozenten NO. Die Ausführung dieser Versuche geschah in der Weise, daß Luft aus einem Gasometer in das Reaktionsgefäß, einen Glasballon gepreßt, dort durch den elektrischen Funken in NO übergeführt wurde; das gebildete Reaktionsgemisch wurde abgesaugt und auf seinen Gehalt an NO untersucht. Die Temperatur der Funkenstrecke wurde zunächst nach dem Verfahren von Le Chatelier mit einem Thermoelement aus Platin und Platin-Rhodium ermittelt. Da die Lötstelle des Thermoelements bei dieser hohen Temperatur zu schmelzen begann, so benutzte man die Dissoziation der Kohlensäure zur Berechnung der Temperatur, indem man nach der von Le Chatelier aufgestellten Tabelle aus der Größe der Dissoziation der Kohlensäure, welche durch Gasanalyse festgestellt wurde, die Temperatur entnahm. Zur Berechnung der Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens wurde der

Wert $K = 119$ und das Verhältnis $\frac{C_N}{C_O} = 4$, wie es in der Luft gegeben ist, zugrunde gelegt. Die Konzentration C_{NO} ist dann 3 · 6 Volumenprozente, und es ergeben sich für den Wärmeverbrauch folgende Beträge:

1 Mol NO = 30 g Stickoxyd verbrauchen zur Bildung . . . 21600 kal. und zur Erwärmung auf 1800°, da die mittlere Molekulärwärme von NO bei konstantem Druck zwischen 0° und $1800^\circ = 7,67$ kal. ist

$$7,67 \cdot 1800 \quad 13800 \text{ kal.}$$

Gleichzeitig werden $30 \cdot \frac{96 \cdot 4}{3 \cdot 6}$ g

Luft um 1800° erwärmt. Das sind 804 g Luft. Nimmt man das Molekulargewicht der Luft zu 29 an, so hat man 27,7 Moleküle. Diese brauchen zur Erwärmung $27,7 \cdot 13800$ 382260 kal.

$$\text{Summa } 417660 \text{ kal.}$$

Der Energieaufwand zur Erwärmung der nicht in Reaktion tretenden Luft ist etwa 16 mal so groß wie die Bildungswärme des Stickoxyds. Durch ein Gegenstromprinzip ließe sich dieser Energieaufwand zur Hälfte vermindern.

Die 417660 Kalorien entsprechen einer elektrischen Arbeit von 0,485 Kilowattstunden. Zur Herstellung von 1 kg Salpetersäure,

⁶⁾ Berl. Berichte 36, 438 (1903).

oder 477 g NO ist die elektrische Arbeit von 7,71 KW-Std. entsprechend 10,4 PS-Stunden erforderlich. Rechnet man nach Muthmann und Hofer die PS-Std. zu 2 Pf, so käme 1 kg der auf diesem Wege hergestellten Salpetersäure auf 21 Pf zu stehen.

Verwendet man gleiche Volumina Stickstoff und Sauerstoff, so erhöht sich die Ausbeute an Stickoxyd entsprechend der Gleichgewichtsformel:

$$K = \frac{C_N \cdot C_O}{(C_{NO})^2},$$

wenn man für $t = 1800^\circ$, $K = 119$ setzt, und $C_N = 1$ angenommen wird, so berechnet sich $C_O = 4,6$ Volumenprozente, d. h. dieselbe Temperaturerhöhung, welche in Luft die Bildung von 3,6 Volumenprozenten NO veranlaßt, bewirkt in einem Gemisch von gleichen Teilen Stickstoff und Sauerstoff die Bildung von 4,6 Volumenprozenten NO. Die Energiebilanz für die Bildung von 1 Mol. NO ist dann kleiner und berechnet sich auf dieselbe Weise wie bei der Anwendung von Luft zu 327 400 kal. oder 0,31 KW-Std. Die Energieersparnis beträgt ungefähr 25%. Bei Verwendung eines gleichen Gemisches von Stickstoff und Sauerstoff würden sich die energetischen Gestehungskosten verringern, doch kämen die Kosten für die Sauerstoffdarstellung durch Luftverflüssigung hinzu, welche das Verfahren wesentlich verteuern würden. Anderseits kann man durch ein Gegenstromprinzip den Energieaufwand herabsetzen und die Stromkosten durch Ausnutzung großer Wasserkräfte verbilligen. Nimmt man mit Muthmann und Hofer für die hierbei mögliche Ersparnis nur 50% an, so würden sich die Gestehungskosten für 1 kg Salpetersäure auf 13 Pf ermäßigen. Behält man den Preis von 21 Pf bei, so könnte man in diesem die Gestehungskosten für das weitere Verfahren, Konzentration der Säure usw. als eingeschlossen betrachten.

Wie oben erwähnt, ist die Ausbeute an Stickoxyd in hohem Grade von der Temperatur des Reaktionsgemisches abhängig, also mittelbar von der Art der Elektroden, durch deren Erhitzung die entsprechend hohen Temperaturen erzeugt werden können. Während die jetzt angewandte Hochspannungsfunkenstrecke ihrer effektiven Temperatur entsprechend (ungefähr 1727°) eine Ausbeute von nur 3,6—3,7 Volumenprozenten NO zuläßt, würde man bei 2115° bereits das Doppelte, bei 4000° das Zwölffache der Ausbeute an NO zu erwarten haben. Da nun die Bildung des Stickoxyds eine reine Temperatur-

funktion zu sein scheint, die von der Temperatur des Reaktionsherdes abhängt, so versuchte man, für den Reaktionsherd Wärmegegeneratoren anzuwenden, welche die Erzeugung höchster Temperaturen gestatten und dabei nicht angegriffen werden. Ewald Rasch⁷⁾ hat als Reaktionsherd und als Wärmegegeneratoren elektrisch erhitzte Widerstände, und zwar Elektroden aus Leitern zweiter Klasse in Vorschlag gebracht. Während man bei Anwendung von Elektroden aus Metall mit Rücksicht auf die Schmelztemperatur des Elektrodenmetalls an eine Maximaltemperatur gebunden ist — im Dauerbetrieb höchstens 1800° —, kann man bereits mit Glühköpfen aus Metalloxyden (Magnesia, Thoroxyd, Zirkonoxyd), wie sie auch Nernst in seiner Glühlampe verwendet, Temperaturen erreichen, welche die der Funkenstrecke um mehrere Hundert Grade übertreffen. Das Temperaturmaximum von solchen Elektrolytglühköpfen ist von Lummer durch bolometrische Bestimmung des Energiespektrums an Nernstlampen bestimmt worden; dasselbe bewegt sich zwischen $T = 2200^\circ$ und $T = 2450^\circ$. Bei dieser Temperatur hätte man bereits die doppelte Ausbeute gegenüber dem Funkenverfahren zu erwarten. Die Zusammensetzung des Elektrodenmaterials bleibt bei diesen Elektrolytglühköpfen ungeändert, trotzdem sie beim Durchgang des Stromes elektrolytisch zersetzt werden, indem der an der Anode entwickelte Sauerstoff nach der Kathode diffundiert und dort im Verein mit dem Sauerstoff der Luft das elektrolytisch abgeschiedene Metall in Oxyd zurückverwandelt. Bei Wechselstrom ist eine Elektrolyse nicht zu erwarten, weil das Metall, welches bei dem einen Polwechsel entsteht, sofort beim nächsten Polwechsel durch den dort entstandenen Sauerstoff oxydiert wird.

Zur Erzeugung von noch viel größeren Energiedichten und bedeutend höheren Temperaturen benutzt Ewald Rasch⁸⁾ ein Verfahren, bei dem er elektrische Lichtbogenentladungen zwischen festen oder flüssigen Elektroden aus Leitern zweiter Klasse hervorruft. Diese Elektroden, für welche man äußerst schwer verdampfbare Metalloxyde, z. B. Magnesia, Thoroxyd, Zirkonoxyd, Aluminiumoxyd wählt, müssen entsprechend vorgewärmt werden, bevor sie den Strom leiten. Es treten dann zwischen diesen Elektroden aus Leitern zweiter Klasse, die man bis zu einem gewissen Grade als unangreifbar betrachten kann, elektrische Lichtbogenentladungen auf, welche mit einer sehr hohen Temperatur verbunden

⁷⁾ Z. f. Elektrochem. 8, 268 ff. (1903).

⁸⁾ Elektrotechn. Z. 7 (1901).

sind und die des Kohlelichtbogens noch übertreffen. Zur Unterhaltung dieser Lichtbogenentladungen sind relativ niedrige Spannungen hinreichend, man kann aber auch höhere Betriebsspannungen anwenden und elektrische Hochspannungsentladungen unterhalten. Nimmt man für diese Lichtbogenentladung lediglich die Temperatur des Kohlelichtbogens $T = 4000^{\circ}$ an, so ergibt sich aus den früheren Überschlagsberechnungen, daß bei dieser Temperatur 46% der atmosphä-

rischen Luft in Stickoxyde umgewandelt werden können, während bei Anwendung von Platinelektroden und $t = 1800^{\circ}$ nur 3,6% der atmosphärischen Luft in Stickoxyd verwandelt wurden. Wenn man für die verschiedenen Temperaturen, bei denen sich die Bildung von Stickoxyd vollzieht, eine Überschlagsberechnung macht, so ergeben sich für den gesamten Energieverbrauch folgende Werte auf Grund einer von E. Rasch⁹⁾ ausgeführten Zusammenstellung.

Herstellungsverfahren	Temperatur des Reaktions- herdes	Ausbeute an NO	Totaler Energieverbrauch in KW für 1 Mol. NO für 1 kg HNO_3	Preis für 100 kg Salpetersäure
Chilesalpeter- und Schwefelsäure Funkenverfahren				39.— M
Muthmann und Hofer	1800 ⁰	3,65 %	0,550	24.—
Rasch, Widerstandserhitzung	2115 ⁰	7,8 %	0,319	ca. 14.—
Rasch, Lichtbogenerhitzung	3727 ⁰	46,00 %	0,1391	ca. 6.10

In seiner neuesten Arbeit: „Die Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs durch elektrische Entladungen“, betont v. Lepel¹⁰⁾, daß die kurze Zeitspanne der Entladungswirkung auf die Luft sich als zweckmäßig erweist. Die Zeitspanne der Flammenwirkung auf die Luft läßt sich in doppelter Weise beliebig verändern, entweder indem man durch Rotation der Anoden mehrfache Flammenbahnen in demselben Entladungsraum entstehen läßt, oder indem man mit Hilfe eines rotierenden Stromverteilers an mehreren Stellen eines oder verschiedener Entladungsräume kurz hintereinander Aureolen herstellt. Im ersten Falle ist auch die Rotationsgeschwindigkeit der Anode nicht ohne Einfluß, und ist die zweckmäßige Geschwindigkeit für jeden Apparat erst zu ermitteln. (Ferner vermeidet v. Lepel allzu hohe Temperaturen, da die Oxydation des Stickoxyds zu Stickstoffdioxyd erst bei niedriger Temperatur vollständig ist.) Bei einer Rotationszahl 4 in der Sekunde erhielt er 1,57% Salpetersäure, bei einer Rotationszahl 16 hingegen 5,04% Säure und bei einer Rotationszahl 64 nur 3,15% Säure.

Während die geschilderten Verfahren eine mehr laboratoriumsmäßige Durchführung des Problems der Herstellung von Salpetersäure aus Stickstoff bezeichnen, wenn sie auch der Wirtschaftlichkeit nicht entsprachen, so hat man bereits in Amerika dieses Problem in die Praxis umgesetzt. Die Atmospheric Products Co. in Jersey City N. J. U. S., welche im Jahre 1902 mit einem Kapital von 1 Million Dollars gegründet worden ist, bezeichnet die Erzeugung von Stickstoffverbindungen aus Luftstickstoff nach einem Verfahren von

C. S. Bradley und R. Lovejoy, welches durch das englische Patent 8230 und das amerikanische Patent 709687 geschützt ist. Es beruht darauf, den elektrischen Lichtbogen in sehr kleine, dünne Teile zu zerlegen, so daß eine geringe Energiemenge auf eine große Oberfläche kommt. Dabei passiert die Luft nacheinander eine Reihe von kleinen Flämmchen, und es wird die Umsetzung zu Stickoxyd eine vollständige. Der Apparat, in welchem die Reaktion erfolgt, ist ein vertikaler, eiserner Zylinder, dessen vertikale Längsachse durch eine Stahlwelle gebildet wird, die durch einen Elektromotor mit 500 Touren pro Minute angetrieben wird. Diese Längsachse ist mit der positiven Stromleitung verbunden und enthält 23 Messinghülsen übereinander festgekeilt. Jede derselben sendet in die Horizontalebene sechs dünne Metallstäbchen aus, deren Ende Platinadeln bilden. Gerade gegenüber diesen Messinghülsen befinden sich in gleicher Anzahl Gegenelektroden, die in sechs Reihen von je 23 Drähten angeordnet sind, bei ihrem Eintritt in den Reaktionsapparat durch Porzellanumhüllungen gut isoliert sind und in kurze, nach unten gebogene Platindrähte ausgehen. Sobald bei der Umdrehung der vertikalen Längsachse zwei dieser Pole sich nähern, springt ein Funken dem herankommenden Pole zu und wird von diesem, während er sich entfernt, auf 100—150 mm ausgezogen. Auf diese Weise kommt in Anbetracht der schnellen Umdrehung der vertikalen Längsachse eine sehr große Anzahl von Lichtbogen zustande. Für die Zuführung des Stromes wird ein von der Wayne Electric Co. erbauter 45 KW-Generator benutzt, der gewöhnlich einen Strom von 0,75 Ampère und 8000 Volt liefert, indessen sogar mehrere

⁹⁾ Dingl. Journ. 318, 268 (1903).

¹⁰⁾ Berl. Berichte 36, 1251 (1903).

Ampère mit 15 000 Volt Spannung zu liefern imstande ist. Von dem Strom werden 185 Bogenkontakte gespeist, von denen jeder in der Sekunde 50 mal gebildet und unterbrochen wird, so daß jeder Bogen 0,015 Ampère erhält. Die Anzahl der Bogen beträgt 6900 in der Sekunde, von denen jeder $\frac{1}{20000}$ Sekunde dauert, so daß die Maschine tatsächlich ununterbrochen geladen wird.

Die Luft wird zunächst mit Chlorcalcium sorgfältig getrocknet, um Säurebildung und infolge dessen Korrosion der metallischen Teile zu verhindern. Deswegen ist die Innenseite des Apparates mit einem Überzug von Asphaltfirnis versehen. Die Temperatur wird im Generator auf ungefähr 80° gehalten. Die entstehenden Gase entweichen zuerst in ein eisernes Reservoir, um sich hier noch weiter zu vereinigen, und sodann in einen Reaktionsturm, um kondensiert zu werden. Dieser besteht aus einer aus Steingut hergestellten Röhre, die mit Koks gefüllt ist, durch welchen, je nachdem, ob man Salpetersäure oder Nitrate herzustellen wünscht, Wasser oder Natronlauge hindurchsickert. Dabei resultiert ein Nitrit-Nitratgemisch, welches 65 g Salpetersäure pro elektrische PS-Stunde liefert oder 1 kg Salpetersäure pro 15,4 elektrische PS-Stunde. Zunächst soll in der neuen Anlage mit 2000 PS-Stunden gearbeitet werden. Es würden 150 000 PS-Stunden erforderlich sein, um die ganze Nachfrage der Vereinigten Staaten nach Salpetersäure zu decken. Bei den früheren Versuchen der Darstellung von Salpetersäure aus Luftstickstoff wurden stets geringere Ausbeuten erhalten. Lord Raleigh¹¹⁾ erhielt 36,8 g Salpetersäure pro E. PS-Stunde, Mc Dougall und Howles, welche mit Wechselstrom gearbeitet haben, erhielten unter den günstigsten Bedingungen 25 g HNO_3 pro E. PS-Stunde.

Die Wirtschaftlichkeit dieses neuen Verfahrens hängt nur von den Kosten der Kraft und den Kosten der Aufarbeitung dieser dünnen nitrosen Säure zu starker Salpetersäure ab. Wenn wir den Kraftverbrauch von 1 kg auf elektrischem Wege hergestellter Salpetersäure mit 15,4 E. PS-Stunden zu grunde legen und die PS-Stunde einer großen Wasserkraft mit 0,45 Pf annehmen, so kommen 100 kg Salpetersäure auf ungefähr 7 M zu stehen, während die zur Absättigung geforderte Menge Kalk etwa $\frac{3}{4}$ M beträgt; dem gegenüber beträgt der Preis des 95 %igen Chilesalpeters 19—20 M für 100 kg. Da bei der Oxydation des Luftstickstoffs durch den elektrischen Strom ein

Nitrit-Nitratgemisch resultiert, und die Nitrite als Pflanzengifte gelten, so erscheint dieses Gemisch für die Landwirtschaft wenig geeignet und dürfte einstweilen eine Konkurrenz mit dem Chilesalpeter schwerlich vertragen. Es müßte eine vollständige Oxydation des resultierenden Nitrit-Nitratgemisches zu Salpeter erfolgen, ein Problem, das technisch noch nicht glatt gelöst ist. Nächst der Landwirtschaft ist die Sprengstoffindustrie der bedeutendste Konsument der Salpetersäure. Dieselbe wird von den Sprengstofffabrikanten in Gestalt hochkonzentrierter Säure verlangt und höher bezahlt als vom Landwirt in Form des Nitrats. Die Säure, welche bei dem geschilderten neuen elektrochemischen Verfahren resultiert, enthält höchstens 55% HNO_3 , ist daher für die Sprengstoffindustrie ohne Wert, und es entsteht die Frage, ob die Überführung derselben in Salpetersäure von mindestens 68% HNO_3 (D. = 1,414) nicht den Nutzen der ganzen elektrochemischen Bereitung verschlingt. Die Vereinigung der dünnen nitrosen Dämpfe mit Wasser zu mäßig konzentrierter Salpetersäure bis 55% darf für durchführbar gelten, aber es ist noch nicht sicher, ob diese Operation im Hinblick auf die großen, dazu erforderlichen Anlagen als Zwischenoperation für die Herstellung von Düngennitraten sich billig genug gestalten läßt, und ob man den Prozentsatz an salpetriger Säure weit genug herabdrücken kann.

Man hat in neuerer Zeit versucht, den Stickstoff der Luft auch zur Bildung von Ammoniak zu verwerthen. Hier verdient das Verfahren von Dr. Herman Charles Woltereck erwähnt zu werden. Wenn ein Gemenge von reinem, trockenem Stickstoff und Wasserstoff in molekularem Verhältnis über zu schwacher Rotglut erhitze Eisenfeile geleitet wird, so findet eine deutliche Bildung von Ammoniak statt, die jedoch nach kurzer Zeit wieder aufhört. Untersuchungen bewiesen, daß die Bildung von Ammoniak durch die Gegenwart von Sauerstoff, welcher in Gestalt von Eisenoxyd, bzw. Eisenoxydul oxyd in den Eisenfeilen stets vorhanden ist, bedingt werde. Diese Aufklärung lieferte den Schlüssel zu der Erfindung, auf der das vorliegende Verfahren aufgebaut wurde. Um nämlich Ammoniak auf synthetischem Wege herzustellen, muß stets Sauerstoff vorhanden sein, um die Bildung von Ammoniak kontinuierlich fortzuführen, muß Sauerstoff in freier und gebundener Form zugegen sein, damit das durch den Wasserstoff reduzierte Oxyd durch den Sauerstoff in Gegenwart von Wasserdampf von neuem oxydiert wird. Das Oxyd wirkt also hier nicht katalytisch, sondern chemisch, indem es im ersten Sta-

¹¹⁾ J. chem. soc. 71, 181 (1897).

dium reduziert, im zweiten wieder oxydiert wird. Aus diesem Grunde ist es ersichtlich, daß die üblichen Kontaktsubstanzen wie Platin Schwamm, platiniertes Asbest, Bimsstein, Holzkohle hier nicht verwendet werden können, sondern es muß zur Vermittlung der Reaktion ein Sauerstoffüberträger wie Eisenoxyd, Chromoxyd benutzt werden. Dieser Umstand bildet gleichzeitig eine Erklärung, aus welchem Grunde die früheren Verfahren zur synthetischen Herstellung von Ammoniak keinen Erfolg hatten. Ein Gemenge von 26 l Luft und 25,48 l (von jeder Spur NH_3 und NO durch Durchleiten durch verdünnte Schwefelsäure absolut freies) Leuchtgas wurde durch destilliertes, bis nahezu zum Siedepunkte erhitztes Wasser hindurchgeleitet, wodurch das Gasgemenge sich mit Wasserdampf sättigte. Dieses Gas und Dampfgemisch wurde sodann über auf 300—400° erhitztes gekörntes, kristallinisches Eisenoxyd oxydul, welches sich in einem eisernen Rohr von etwa 2 cm innerem Durchmesser befand, mit einer Geschwindigkeit von 310 cem pro Minute geleitet und das Reaktionsprodukt in einem geeigneten Absorptionsapparat aufgefangen. Nach Beendigung des $2\frac{1}{2}$ Stunden dauernden Versuches wurde das Ammoniak bestimmt und die Ausbeute von 0,408 g entsprechend 1,56 g schwefelsaurem Ammonium festgestellt. Auf den im Leuchtgas enthaltenen Wasserstoff (50%) berechnet, ergibt dies eine Ausbeute von 6,3% auf die in dem Gasgemisch enthaltene Gasmenge.

Die Fixierung des atmosphärischen Stickstoffs zum Aufbau von praktisch nützlichen Stickstoffverbindungen bietet aber noch in anderer Richtung Aussicht auf Erfolg. Es hat sich gezeigt, daß die Carbide der alkalischen Erden mit Stickstoff Verbindungen geben, die durch Umschmelzen mit geeigneten Flußmitteln in Alkalicyanide übergeführt werden können und sich auch als Düngemittel verwenden lassen. Über dieses Verfahren, welches von Frank und Caro¹²⁾¹³⁾ unter Mitwirkung von Erlwein, Rothe u. Freudenberg ausgearbeitet wurde, sind in dieser Z.¹²⁾ mehrere ausführliche Berichte erschienen, auf welche hier hingewiesen sei. Das Verfahren ist niedergelegt in den D. R. P. 88363, 92587, 95660, 108971, 116087 und 116088 der Herren Dr. Frank und N. Caro. Auf Grund dieser Patente wurde von der Siemens u. Halske-Aktiengesellschaft in Berlin, der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. und Dr. Frank eine Cyanidgesellschaft ge-

gründet zum Zwecke, diese neuen Verfahren auszuarbeiten und technisch zu verwerten. Das Resultat dieser Versuche bestand darin, daß man durch Einwirkung von trockenem Stickstoff auf Baryum- und Calciumcarbid oder auch auf ein Gemisch von Kohle und Kalk im elektrischen Ofen ein Calciumcyanamid, CaCN_2 , erhielt, welches als Ausgangsmaterial für Blutlaugensalz und Cyanide dienen konnte. Aus diesem Calciumcyanamid gelingt es nämlich, ein kristallinisches Dicyanamid nach der Gleichung:

$$2 \text{CaCN}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Ca}(\text{OH})_2 + (\text{CN} \cdot \text{NH}_2)_2$$

zu isolieren und durch Umschmelzen desselben mit Soda ein weißes, hochprozentiges Handelscyanat zu herzustellen. Gestützt auf die Tatsache, daß die Cyanamide durch Erhitzen mit Wasser unter hohem Druck ihren gesamten Stickstoff in Form von Ammoniak abgeben, hat man diese Körper auch als Düngemittel zu verwenden versucht und damit günstige Resultate erzielt. Es wird der Stickstoff des Calciumcyanamids im Boden zuerst in Ammoniak umgewandelt und dann durch im Boden vorhandene Bakterien nitromonas und nitrosomonas nitrifiziert, so daß der dem Boden in Form von Calciumcyanamid dargereichte Stickstoff bei den verschiedensten Pflanzenkulturen dem in Form von Ammoniumsalzen oder Natronsalpeter dargereichten Stickstoff beinahe gleichwertig ist.

Anderseits wurde auch versucht, aus dem im elektrischen Ofen hergestellten Baryumcyanamid Aceton herzustellen. Die Ampère Electrochemical Co. zu Niagara¹⁴⁾, welche sich nur mit der Entdeckung und Ausarbeitung neuer elektrochemischer Verfahren befaßt, hat ein Verfahren ausgearbeitet, bei welchem das im elektrischen Ofen hergestellte Baryumcyanamid in einem geschlossenen Apparat mit verdünnter Essigsäurelösung unter verminderter Druck behandelt, und der entweichende Cyanwasserstoff in Ätnatron geleitet wird. Dabei erhält man Natriumcyanid und eine Lösung von Baryumacetat. Durch Verdampfung der Lösung und Destillation des rückständigen Baryumacetats gewinnt man als Zersetzungprodukt Baryumcarbonat, das aufs neue verwendet werden kann. Das Destillat, Aceton, ist von bedeutend reinerer Qualität als der aus Calciumacetat hergestellte Handelsartikel. Die bisher von der Gesellschaft zur industriellen Verwertung dieses Verfahrens ausgeführten Versuche versprechen ein sehr günstiges Ergebnis.

Während diese Versuche, den Luftstickstoff zu verwerten und in rentabler Weise der Industrie zuzuführen, die Chemiker be-

¹²⁾ Diese Z. 16, 520. 533. 536.

¹³⁾ Acetylen in Wissenschaft u. Technik 6, 141; 147.

¹⁴⁾ Dingl. Journ. 318, 524. 525 (1903).

schäftigt haben, hat man sich bemüht, auch noch andere Wege zur Wertsteigerung der Stickstoffverbindungen zu finden. Besonderen Erfolg hatten die Bemühungen Ostwalds, dem es gelungen ist, Ammoniak in Salpetersäure überzuführen, indem er es mit Luft gemengt über Platin, Palladium oder Rhodium leitet. Die Versuche Ostwalds sind niedergelegt in dem Schweizer Patent 25881, dem franz. Patent 317544 und dem engl. Patent 698. Der von Ostwald benutzte Apparat besteht aus zwei koaxial angeordneten Rohren, von denen das äußere mit einem Ansatzstück versehen ist, durch welches das Ammoniakluftgemisch aus einem Gasbehälter einströmt; das innere Rohr enthält eine Schicht katalytisch wirkender Substanzen, z. B. Pt, Pd, Rh, Ir, Oxyde der Metalle wie MnO_2 , PbO_2 , Fe_2O_3 , Ag_2O , Ni_2O_3 , Co_2O_3 , CuO. Bei Verwendung von Platinschwarz oder Platinschwamm allein hat man erhebliche Verluste durch das Auftreten von freiem Stickstoff. Viel besser verhält sich kompaktes Metall oder zum Teil mit Schwamm bedecktes Platin. Das innere Rohr ist mit einer Leitung zur Fortführung der Gase verbunden, an welche die Kondensationseinrichtung für die entstandene Säure angeschlossen ist. Nach Versuchen im großen, welche unter Mitwirkung der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen zu Neubabelsberg gemacht wurden, ließen sich $\frac{3}{4}$ der theoretischen Menge des Ammoniaks in Salpetersäure überführen. Diese Überführung ist nicht nur von hervorragendem wirtschaftlichen Interesse, sondern gewährt auch in anderer Hinsicht große Vorteile. Der Ammoniak wurde bisher, da er als gasförmiger Stoff für den Transport nicht geeignet ist, in schwefelsaures Ammonium übergeführt, welches bloß 21% Stickstoff enthält; wenn man dagegen die Hälfte des Ammoniaks zu Salpetersäure verbrennt, und diese zur Herstellung des salpetersauren Ammoniums verwendet, so erspart man die Kosten der Schwefelsäure und erhält ein Düngemittel, das 35% Stickstoff enthält. Je billiger sich das Ammoniak im Preise stellt, desto größer sind die Vorteile dieses Verfahrens.

Jedenfalls ist durch die Bestrebungen, Salpetersäure, Nitrate und Düngemittel auf Grund neuer, von den herkömmlichen abweichender Methoden herzustellen, ein bedeutsamer Fortschritt geschehen, der in wissenschaftlicher und wirtschaftlicher Hinsicht zu begrüßen ist. Wir beziehen gegenwärtig 1453 000 t Salpeter im Werte von 250 Mill. Mark von der Westküste Südamerikas, welche bei rund 15,8% Stickstoffgehalt eine Stickstoffzufuhr von 218 000 t repräsentieren.

Da nach Ermittlungen von zuverlässigen Gewährsmännern die Salpeterlager in Chile ihrer Erschöpfung entgegengehen, die bei dem stetig wachsenden Konsum an Salpeter in 30—40 Jahren eintreten dürfte, und infolge dessen bei drohender Erschöpfung auch eine Verteuerung dieses Produkts zu erwarten ist, so sind diese Versuche auch vom nationalökonomischen Standpunkt zu begrüßen. Wenn auch die geschilderten Verfahren für die technische Produktion noch nicht völlig reif sind, und die weiten Perspektiven, die sich da der chemischen Technik eröffnen, vielleicht etwas verengt werden müssen, so ist es dennoch gelungen, den Stickstoff der Atmosphäre mit Hilfe der Elektrizität zu binden und für Landwirtschaft und Industrie nutzbar zu machen.

Über die Wirkung der Nematoden auf Ertrag und Zusammensetzung der Zuckerrüben.¹⁾

Von Dr. G. WIMMER, Bernburg.

Sehr geehrte Herren! Das Thema, über welches ich heute die Ehre habe, vor Ihnen zu sprechen, schließt sich in vieler Beziehung eng an den Vortrag an, den wir vorher in den Räumen des Verkaufssyndikats der Kaliwerke gehört haben. Es ist agrikultur-chemischer Art, ja wir werden zum Teil rein landwirtschaftliche Fragen streifen müssen. Wir haben vorhin aus beredtem Munde gehört, in wie vieler Beziehung gerade die Industrie dieser Stadt mit der Landwirtschaft steht, und um sofort auf die Sache selbst zu kommen: wir wissen, welch ungeheueren Einfluß diese Industrie auf denjenigen Teil der Landwirtschaft ausgeübt hat, welcher in unserer Gegend hauptsächlich betrieben wird, nämlich auf den Zuckerrübenbau. Dieser hätte garnicht so hoher Blüte gelangen können ohne die großen Mengen der hier aus der Erde geförderten Düngemittel.

Der Zuckerrübenbau ist ja nun in den letzten Jahren nicht mehr so rentabel gewesen, wie ehemals; die wirtschaftlichen Verhältnisse haben auch hier die Rentabilität heruntergedrückt, aber die Rübenbauenden Landwirte haben nicht nur hiermit zu kämpfen, sie haben auch einen schweren Kampf zu führen gegen die zahlreichen Krankheiten und Feinde der Zuckerrüben, besonders gegen die Nematoden. Das Wesen der Nematoden, ihre Wirkung auf die Zuckerrüben und die Mittel zu ihrer Bekämpfung sollen im folgenden näher besprochen werden. Zunächst lade ich Sie ein, im Geiste mit mir einen Rundgang durch ausgedehnte Rübenfelder zu unternehmen, damit wir sehen, woran man äußerlich

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Wanderversammlung des Bezirksvereins Sachsen-Anhalt zu Staßfurt am 10/4. 1904.