

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XVIII. Jahrgang.

Heft 45.

10. November 1905.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., 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.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, I. **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kauhingerstraße 26 (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:

Albert Neuburger: Die Verwertung des Luftstickstoffs 1761.

J. Matwin: Bemerkung zur Siedelbestimmung in flüssigen Brennstoffen (Petroleum, Öle usw.) 1766.

Herm. Noll: Modifikation der Sauerstoffbestimmung in Wasser nach W. Winkler 1767.

Fritz Krull: Über Arbeitsämter 1768.

Sitzungsberichte.

Die Chemie auf dem zweiten deutschen Kolonialkongreß: B. Schulte im Hofe: Die angewandte Chemie in der tropischen Landwirtschaft; — Dr. Krause: Über Pfeilgifte aus Deutsch-Ostafrika 1770; — G. Giemsa: Trinkwas sersterilisation in den Tropen; — Prof. Vollens: Übersicht über die wichtigsten Kautschuksorten des Handels 1771; — L. Hoff: Die Kautschuk und Guttaperchafrage in den deutschen Kolonien 1772.

Referate:

Analytische Chemie 1772; — Apparate und Maschinen 1780; — Patentwesen 1782; — Teerdestillation; organische Halbfabrikate und Präparate 1785; — Farbenchemie 1797.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Der Bergwerk- und Hüttenbetrieb in Schweden im Jahre 1904 1797; — Wien; — Die Stabilität des Zelloids; — Berlin: Warenzeichenentscheidung; — Handelsnotizen 1800; — Dividen den; — Aus anderer Vereinen: Vereinigung der Papier- und Zellstoff-Chemiker; — Versammlung der Gießereifachleute; — Verein deutscher Eisenhüttenleute; — Verein deutscher Holzinteressenten; — Personalnotizen 1801; — Neue Bücher: — Bücherbesprechungen 1802; — Patentlisten 1804.

Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Sachsen-Thüringen: Dr. Spieß: Über einige Verfahren der Wollendruckerei zur Erzielung von bunten Webeffekten; — Dr. Pemsel: Über Dieselmotore; — Prof. Dr. Precht: Über die im Kalisalz Lager stattgefundene Oxydation des Eisenchlorürs durch Wasserzerersetzung unter Bildung von Wasserstoff 1808.

Die Verwertung des Luftstickstoffs.

Von Dr. ALBERT NEUBURGER-Berlin.

(Eingeg. d. 21.8. 1905.)

Wenn man den heutigen Stand der Bemühungen, den Luftstickstoff zu verwerten, überblickt, so lassen sich im allgemeinen vier Wege unterscheiden, die eingeschlagen werden, um zum Ziele zu gelangen, nämlich:

1. Die Herstellung von Nitriden;
2. die Herstellung von Ammoniak und von Ammoniumverbindungen;
3. die Herstellung von Cyanverbindungen und ihren Derivaten;
4. die Herstellung von Stickoxyden und den aus ihnen sich ableitenden Verbindungen, in erster Linie von Salpetersäure und salpetriger Säure.

Die vorstehende Anordnung gibt zugleich in progressiver Reihenfolge ein Bild von dem Interesse, mit dem sich die Bearbeiter den einzelnen Wegen zuwenden, und sie läßt dadurch zugleich erkennen, wie im gegenwärtigen Momente seitens derselben die

Aussichten für die einzelnen Verfahren eingeschätzt werden. Die geringste Zahl von Arbeiten findet sich auf dem Gebiete der Darstellung von Nitriden, die größte auf dem der Herstellung von Stickoxyden und ihrer Verbindungen. Es ist hierbei allerdings noch zu bedenken, daß der größte Teil der Patente auf dem Gebiete der Cyanverbindungen als in sehr geschickter Weise monopolisiert erscheinen muß.

1. Die Herstellung von Nitriden.

Die verhältnismäßig große Affinität des sonst so schwer in Verbindungen überzuführenden freien Stickstoffs zu einzelnen Elementen haben bereits Deville und Wöhler beobachtet¹⁾, und es gelang ihnen, auf direktem Wege eine Verbindung von Stickstoff mit Silicium zu erzielen, die sie als Stickstoffsilicium ansprachen. Schüttenerg und Colson²⁾ haben später allerdings nachgewiesen, daß hier kein reines Stickstoffsilicium vorliegt, sondern vielmehr

¹⁾ Liebigs Ann. 110, 248.

²⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 94, 1710.

ein Siliciumcarbidnitrid, Carbazotsilicium von der Formel NSi_2C_2 . Das reine Siliciumnitrid entsteht nach ihren Untersuchungen nur dann, wenn man Silicium in doppelt glasierter Porzellanröhre im Stickstoffgas zur Weißglut erhitzt. Er stellt eine weiße Masse von der Formel N_3Si_2 dar.

Als die Frage der Verwertung des Luftstickstoffs aktuell wurde, lag es nahe, diese grundlegenden Arbeiten technisch auszugesten. Das beste Mittel hierzu und zu einer Fabrikation von Stickstoffsilicium im Großen schien der elektrische Ofen darzubieten. Mehn er griff als erster diesen Gedanken auf und ließ sich ein Verfahren zur Darstellung von Nitriden patentieren³⁾, das die Herstellung derselben generaliter schützen sollte. Da die Gewinnung der Nitride nach diesem Verfahren jedoch ebenso wie nach dem von Devil le und Wöhler im reduzierenden Medium vor sich geht, so muß bezweifelt werden, ob hier reine Nitride entstehen, und ob die entstehenden Produkte nicht ebenfalls Carbindnitride darstellen. Vom technischen Standpunkt aus betrachtet, dürfte dies gleichgültig sein, da der Preis aller Produkte der Luftstickstoffverwertung ausschließlich nach dem Stickstoffgehalt derselben berechnet wird, weniger gleichgültig ist es, wenn man die Frage von der patentrechtlichen Seite betrachtet.

Das Verfahren selbst besteht nun darin, daß die Sauerstoffverbindungen solcher Elemente, wie Bor, Silicium, Magnesium, Titan, Vanadium usw. usw., die bei hoher Temperatur Stickstoff zu binden vermögen, mit Kohle bzw. Koks gemengt unter gleichzeitiger Hindurchbewegung von Stickstoff, Luft oder eines elementaren Stickstoff enthaltenden geeigneten Gasgemenges der Hitze des elektrischen Ofens ausgesetzt werden. Hierbei reduziert sich die Sauerstoffverbindung zu Bor, Silicium, Magnesium usw., und diese treten mit dem Stickstoff zu Nitrid zusammen.

Der Wert derartiger Nitride, in erster Linie für die Zwecke der Landwirtschaft, liegt nun darin, daß sie verhältnismäßig leicht ihren Stickstoff in Form von Ammoniak abgeben. Die Erfahrung, daß sich Siliciumstickstoff durch Feuchtigkeit zersetzt, ist nach Mehn er die Grundlage seiner Brauchbarkeit als Dünger. Auch Kohlensäure und die übrigen im Ackerboden sich findenden schwachen Säuren sollen die gleiche Wirkung äußern. Da, wie eben erwähnt, der Wert derartiger Produkte nach dem Stickstoff-

gehalt gemessen wird, so weist Mehn er noch besonders darauf hin, daß der Siliciumstickstoff schon deshalb ein besonders billiges Düngemittel sei, weil er verhältnismäßig weniger Frachtkosten verursacht, als die anderen stickstoffhaltigen Düngemittel. Während nämlich in einem Zentner Chilesalpeter nur 15 Pfund, in einem Zentner schwefelsaurem Ammonium nur 20 Pfund Stickstoff verfrachtet werden, ist im Stickstoffsilicium mehr als der doppelte Stickstoffgehalt vorhanden. Durch ein weiteres Patent hat sich Mehn er die Anwendung von Stickstoffsilicium als Dünger schützen lassen. Es scheinen jedoch die Herstellungskosten des Produktes selbst zu hohe gewesen zu sein, denn von einer Einführung in die Landwirtschaft in einigermaßen bedeutenderem Maßstabe hat bis jetzt noch nichts verlautet.

Die Versuche, den Luftstickstoff durch Überführung in Nitride zu verwerten, sind in der allerjüngsten Zeit von Kaiser wieder aufgenommen worden. Das ihm eben in Frankreich erteilte Patent lautet zwar auf ein „Verfahren zur Darstellung von Ammoniak⁵⁾“, es stellt aber in Wahrheit ein Nitridverfahren dar. Es wird hierbei, im Gegensatz zu Mehn er, nicht von den Oxyden der Nitrid bildenden Elemente, sondern von ihren Hydrüren ausgegangen, und es entstehen so Nitride, die unter der Einwirkung von Wasserstoff wieder in Hydrüre übergehen, während gleichzeitig Ammoniak entbunden wird. Als besonders geeignet erwiesen sich die Hydrüre des Calciums und Magnesiums. Zur Ausführung des Verfahrens wird eines dieser Hydrüre oder ein Gemisch von beiden in einem Rohre erhitzt und ein Strom von Stickstoff darüber geleitet. Es entsteht so das Nitrid, nach dessen Bildung der Stickstoffstrom unterbrochen und statt seiner Wasserstoff übergeleitet wird, wodurch eine Rückbildung des Hydrürs stattfindet. Man kann das Verfahren aber auch so ausführen, daß man die Metalle selbst erhitzt und hierauf mit der Überleitung von Stickstoff oder Wasserstoff beginnt. Es bildet sich dann, je nach der Natur des Gases, entweder erst Nitrid oder erst Hydrür, die dann beim Wechseln des Gases in Hydrür resp. Nitrid übergehen. Beide Gase können jedoch auch gleichzeitig einwirken. Die Reaktion selbst verläuft nach folgenden Gleichungen, die die beiden Phasen angeben, aus denen der Prozeß zusammengesetzt ist:

1. $3 \text{MgH} + 3 \text{N} = \text{Mg}_3\text{N}_2 + \text{NH}_3$.
2. $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 9 \text{H} = 3 \text{MgH} + 2 \text{NH}_3$.

³⁾ D. R. P. 88 999.

⁴⁾ D. R. P. 87 489.

⁵⁾ Franz. Pat. 350 966; Ital. Pat. 75 328, 201/214.

2. Die Herstellung von Ammoniak.

Daß sich der freie Stickstoff unter bestimmten Bedingungen mit dem freien Wasserstoff zu Ammoniak zu vereinigen vermag, ist eine ebenfalls schon ziemlich lange bekannte und durch wissenschaftliche Arbeiten festgestellte Tatsache, deren Umgestaltung zu einem technisch brauchbaren Verfahren aber ebenfalls erst in neuerer Zeit in die Wege geleitet wurde. So hat bereits R e g n a u l t⁶) im Jahre 1846 darauf hingewiesen, daß der Funken eines Induktoriums die direkte Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff herbeizuführen vermöge, und bezüglich der dunklen elektrischen Entladung stellte dies D o u k i n⁷) fest. Beide Methoden sind später für die technische Ausgestaltung herangezogen worden. Bezüglich der ersten Reaktion hat jedoch S c h ö n b e i n schon sehr richtig erkannt, daß die gebildeten Mengen von Ammoniak immer nur geringe sein können, weil das eintritt, was wir heute einen Gleichgewichtszustand nennen. S c h ö n b e i n drückte sich damals so aus, „daß die Verbindung von freiem Stickstoff und Wasserstoff unter dem Einflusse des elektrischen Funkens oder der stillen elektrischen Entladung doch stets nur in sehr unvollständiger Weise vor sich geht, indem die Gegenreaktion der Zersetzung bald eintritt“⁸⁾.

Man ist deshalb von derartigen Bemühungen der direkten Vereinigung der beiden Elemente infolge der Erkenntnis des Einflusses des Gleichgewichtszustandes wieder abgekommen und hat sich mehr solchen Methoden zugewandt, die man wohl teilweise als auf katalytischen Vorgängen beruhend ansehen darf. In wieweit ein katalytischer Vorgang vorliegt, muß von Fall zu Fall entschieden werden. Tatsache ist, daß bei einzelnen derartigen Reaktionsvorgängen dritte Körper vorhanden sind, die an der Reaktion selbst keinen Anteil nehmen, die aber zweifellos fördernd auf die Geschwindigkeit derselben einwirken.

Bereits F l e c k⁹⁾) beschrieb im Jahre 1862 einen Versuch, bei dem Kalkhydrat auf Rotglut erhitzt wurde, so daß sein chemisch gebundenes Wasser sich abspaltete. Wenn man dann ein Gemisch von Stickstoff, Kohlenoxyd und Wasserdampf über den Kalk leitete, so fand die Bildung von Ammoniak statt. Die Reaktion wurde so weiter aus-

gestaltet, daß man Luft über in eisernen Röhren zur Rotglut erhitzte Holzkohle führte und das aus der Röhre kommende Gas durch ein mit Kalkhydrat gefülltes Porzellanrohr leitete. Wenn man das letztere auf eine zwischen Dunkelrotglut und Hellrotglut liegende Temperatur erhitzt, so entstehen nach F l e c k erhebliche Mengen von Ammoniak. Er weist bereits darauf hin, daß die Innehaltung der richtigen Temperaturen sehr wesentlich für das Gelingen ist, eine Tatsache, die auch von den neuesten Autoren und Erfindern bestätigt wird, die fast sämtlich sehr genaue Temperaturgrenzen angeben. Innerhalb dieser Temperaturgrenzen gibt es stets wieder ein Optimum. Das Eintreten der Reaktion wurde später von anderen Autoren auch dann konstatiert, wenn an Stelle des Kalks andere Stoffe genommen wurden, und ebenso wurden ähnliche Reaktionen, nämlich der Übergang in Ammoniak, unter der Einwirkung von Wasserstoff und Katalysatoren von einer Anzahl von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen festgestellt. Auch diese Reaktionen haben z. T. den Ausgangspunkt für technische Verfahren abgegeben, auf die wir noch zurückkommen werden.

Über die Synthese von Ammoniak mittels Elektrizität liegt eine sehr wichtige neuere Arbeit von A. d e H e m p t i n n e¹⁰⁾ vor, die geeignet ist, als wissenschaftliche Grundlage für den weiteren Ausbau der technischen Überführung von Luftstickstoff in Ammoniak zu dienen. De H e m p t i n n e ließ ein Volumen Stickstoff und drei Volumina Wasserstoff unter verschiedenen Bedingungen aufeinander wirken und stellte unter anderem fest, daß die Bildung rascher erfolgt, wenn die Entladungsdistanz eine geringe und der Druck der Mischung gleichfalls gering ist. Bei großen Distanzen tritt eine Verschiebung des Gleichgewichtszustandes zu ungünstigen der Ammoniabildung ein. Weniger günstig als der Funke, wirkt die dunkle Entladung. Die Ausbeute wird ferner durch Erniedrigung der Temperatur auf den Verflüssigungspunkt des Ammoniaks begünstigt, jedoch auch nur dann, wenn die Entladungsdistanz keine zu große ist.

In bezug auf die technische Ausgestaltung der vorstehend kurz geschilderten wissenschaftlichen Ergebnisse über die Umwandlung des Luftstickstoffs in Ammoniak ging P. R. d e L a m b i l y bahnbrechend vor. Von ihm röhrt ein Verfahren zur synthetischen Darstellung des Ammoniaks her¹¹⁾), bei dem ein besonderer Vorteil dadurch er-

⁶⁾ Traité de chimie 1846.

⁷⁾ Proc. royal Soc. 51, 281.

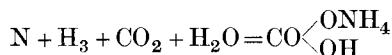
⁸⁾ L u n g e , Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks. Auflage II, 1900, S. 1.

⁹⁾ B o l l e y s Handbuch der chem. Technologie 1862, II, S. 2, 48.

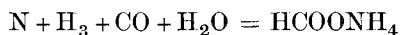
¹⁰⁾ Bll. Acad. royale Belg. 1902, 28.

¹¹⁾ D. R. P. 74 274.

zielt wird, daß nicht freies Ammoniak, sondern direkt Ammoniumverbindungen, in erster Linie das Carbonat und das Formiat, dargestellt werden. De L a m b i l l y weist darauf hin, daß beide Salze bei der Entstehung aus ihren Elementen Veranlassung zu einer Wärmeentwicklung geben, die fast um 20 Kalorien größer ist, als die bei der Bildung von Ammoniak resp. Ammoniumhydrat erzeugte. Das von diesem Überschuß an Wärme angezeigte Plus von Affinität soll den Vorteil bedingen, den die Darstellung dieser Salze für die Stickstoffverwertung hat. Dazu kommt, daß die Erzeugung dieser Salze ebenso einfach ist, wie die des Ammoniumhydrats. Es genügt, wenn man zu den Bestandteilen des letzteren Kohlendioxyd und Kohlenoxyd hinzufügt und sie gesättigt mit Wasserdampf durch die Wirkung poröser Körper zur Vereinigung bringt. Nach der Gleichung:



oder



treten dann 1 Volumen Stickstoff, 3 Volumina Wasserstoff, 2 Volumina Kohlendioxyd oder Kohlenoxyd und 1 Mol. Wasser zu Ammoniumbicarbonat oder Ammoniumformiat zusammen. Unter dem Einfluß poröser Körper, wie Bimstein, Holzkohle, Knochenkohle, namentlich wenn sie platinirt sind, besonders aber unter dem Einfluß von Platingschwamm erfolgt die Bildung des Ammoniumcarbonats sowie des Ammoniumformiats schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das Optimum der Ausbeute liegt jedoch für das Bicarbonat zwischen 40—60°, und für das Formiat zwischen 80 und 130°. Die technische Ausübung des Verfahrens findet in der Weise statt, daß man Luft und Wasserdampf abwechselnd über Koks leitet, der in einem Generator zur Weißglut erhitzt ist, und daß man je nach dem Salz, das man zu erhalten wünscht, aus dem Gasgemisch entweder das Kohlendioxyd oder das Kohlenoxyd entfernt. Die Vereinigung der Gase findet dann in mit porösen Körpern gefüllten Röhren statt, die auf diejenige Temperatur erhitzt sind, welche das Optimum der Ausbeute liefert. Bei ihrem Wiedereintritte in die Röhren werden die Gase mit Wassergas gesättigt, was mit Hilfe eines Dampfstrahles geschieht. Die Gase, die sich beim einmaligen Durchleiten nicht vereinigt haben, werden ein zweites, eventuell ein drittes Mal durch die Röhren geleitet. Das geschilderte Verfahren leidet, wenigstens soweit die Darstellung von Ammoniumformiat in Betracht

kommt, unter dem Übelstande, daß sich dieses Salz unter gewissen während des Verfahrens leicht eintretenden Umständen in Wasser und Blausäure zersetzt. Um es nun rein gewinnen zu können, hat L a m b i l l y eine Variation angegeben¹²⁾, die es ermöglicht, das Formiat unmittelbar und unzersetzt zu erhalten. Dieselbe besteht darin, daß man anstatt des Formiats zunächst Ammoniak resp. Ammoniakdämpfe aus Ammoniumhydrat darstellt und diese bei Temperaturen zwischen 180 und 150° und gemischt mit Kohlenoxydgas über poröse Körper, wie Bimstein, Holz- oder Knochenkohle leitet, die zweckmäßig platinirt werden können.

Die unerwünschte Bildung von Blausäure resp. Cyanid, die d e L a m b i l l y in der vorstehend geschilderten Weise zu umgehen sucht, führen M a c k e y und H u t - c h e s o n bei ihrem Verfahren zur Darstellung von Ammoniak absichtlich als Zwischenreaktion herbei¹³⁾. Ein erhitzter Luftstrom wird durch eine oder mehrere Düsen in den unteren Teil eines Ofens eingeblasen, der mit einem Gemisch von Kohle und Kaliumcarbonat oder einer geringeren Menge einer ähnlichen Baryum-, Strontium- oder Calciumverbindung beschickt ist. Dabei entsteht zunächst als Zwischenprodukt Cyanid, das in dem Ofen nach aufwärts steigt und durch einen Dampfstrahl in Ammoniak und Alkalicarbonat zersetzt wird. Das entweichende Ammoniak wird für sich kondensiert, während das zurückbleibende Alkalicarbonat im Ofen nach abwärts sinkt und von neuem an der Reaktion teilnimmt. Sehr ähnlich ist ein von M e h n e r angegebenes Verfahren¹⁴⁾ zur kontinuierlichen Erzeugung von Ammoniak aus Luftstickstoff, bei dem die Bildung der Cyanide nicht wie bei dem vorhergehenden in einem gewöhnlichen Ofen, sondern in einem elektrischen Glühofen in die Wege geleitet wird. Die Cyaniddämpfe werden in einem mit Kohle beschickten Kühler kondensiert und daselbst mit Wasserdampf in Ammoniak und ein für die Folgeoperation dienendes Gemenge von Carbonat und Kohle zerlegt. Das Verfahren scheint sich nicht bewährt zu haben, denn das deutsche Patent ist erloschen, ebenso wie ein schweizerisches Patent desselben Verf.¹⁵⁾, das eine ähnliche Reaktion vorsieht, die nur in der Weise erweitert ist, daß darin auch neben der Bildung und Zersetzung von Cyaniden diejenige von Nitriden und ähnlichen Verbindungen vorgesehen ist.

¹²⁾ D. R. P. 78 573.

¹³⁾ Engl. Pat. 13 315/1894.

¹⁴⁾ D. R. P. 92 810; Amer. Pat. 607 943.

¹⁵⁾ Schweiz. Pat. 13 884.

Auf die von Davy gemachte Beobachtung, daß bei der Elektrolyse lufthaltigen Wassers am negativen Pole Ammoniak, am positiven hingegen Salpetersäure entsteht, greift Nitlack bei seinem Verfahren zur Herstellung von Stickstoffverbindungen, insbesondere von Ammoniak und Ammoniumnitrat aus atmosphärischem Stickstoff zurück¹⁶⁾. Er erkennt die Mängel, die einer technischen Verwertung des von Davy beobachteten Vorgangs anhaften, darin, daß die Reaktion von elektrolytischem Wasserstoff auf Stickstoff bei gewöhnlichem Atmosphärendruck unvollständig ist, und des weiteren darin, daß die große Verdünnung des Stickstoffs im Lösungsmittel entsprechend verdünnte Ammoniaklösung entstehen läßt. Auch macht sie einen unverhältnismäßig großen Zeitaufwand zur Erzielung technisch brauchbarer Konzentrationsgrade nötig. Um daher die Reaktion technisch brauchbar zu gestalten, wird unter Zuhilfenahme hohen Druckes gearbeitet. Es wird Wasser unter hohem Druck mit Luft gesättigt und dann der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt; der durch elektrolytische Wirkung gebundene Stickstoff wird durch fortgesetzte Zuleitung von neuem Stickstoff bei gleichbleibendem Hochdruck ersetzt. Hierdurch wird sowohl — infolge der Steigerung der Reaktionsfähigkeit durch den erhöhten Druck — eine größere Vollständigkeit der Reaktion, wie auch infolge des größeren Sättigungsvermögens des Lösungsmittels eine schnellere Bildung von Ammoniaklösung technisch brauchbaren Konzentrationsgrades erhalten. Durch besondere Einrichtungen, die mit dem Wesen des Verfahrens selbst nichts zu tun haben und deshalb hier übergangen werden können, wird die Bildung von Ammoniumnitrat in die Wege geleitet. Das Verfahren hat sich im Kleinen gut bewährt, war jedoch zu einer Ausübung im Großen wegen der ungeheuren durch die Nebenreaktionen, insbesondere durch die Zersetzung des Wassers, verloren gehenden Strommengen nicht geeignet. Als einziger bekannt gewordener Versuch, die oben erwähnte von Davy beobachtete Reaktion einer technischen Verwendung entgegenzuführen, möge es jedoch hier erwähnt werden.

Das ebenfalls zur Darstellung von Ammoniak dienende Verfahren von Woltereck ist in dieser Zeitschrift bereits erwähnt worden¹⁷⁾. Es sei zu den damaligen Ausführungen noch ergänzend hinzugefügt, daß Woltereck die geringen Erfolge des

oben erwähnten Lambillyschen Verfahrens dem Umstände zuschreibt, daß bei demselben weder Sauerstoff, noch ein als Sauerstoffüberträger dienendes Metalloxyd bei der Reaktion mitwirkt. Er kommt, nachdem er die Ursachen der Vor- und Nachteile sämtlicher früher erwähnten Verfahren, sowie die Richtigkeit resp. Unrichtigkeit einer Anzahl weiterer Angaben erörtert hat, zu der Überzeugung, daß die Bildung von Ammoniak durch die Gegenwart von Sauerstoff, der in Gestalt von Eisenoxyd bzw. Eisenoxyduloxyd in den Eisenfalen stets vorhanden ist, bedingt werde. Sein Verfahren beruht darauf, daß ein mit Wasserdampf mehr oder weniger gesättigtes Gemenge eines freien, Wasserstoff enthaltenden Gases mit Sauerstoff und Stickstoff bzw. mit Luft über ein zu Dunkelrotglut erhitztes, als Sauerstoffüberträger geeignetes Metalloxyd geleitet wird. Zur Ausbeutung des Verfahrens hat sich neueren Mitteilungen zufolge¹⁸⁾ in England ein Syndikat gebildet, das die weitere Förderung der bereits seit drei Jahren im Gange befindlichen Versuchsarbeiten übernommen hat. Es werden gegenwärtig zu Carnlough im Norden Irlands Werke, in denen das Verfahren ausgeübt werden soll, errichtet, deren Gesamtkosten sich auf 600 000 M stellen sollen. Freilich wird die Ausübung nicht ganz den obigen Angaben entsprechen, sondern es soll anstatt des Eisenoxyds der billigere und angeblich im Zustande langsamer Verbrennung ähnlich wirkende Torf genommen werden, über den dann ein Strom von mit Wasserdampf gemischter Luft geleitet werden soll. Je 100 t derartig behandelten Torfs sollen angeblich mehr als 5 t Ammoniumsulfat ergeben. Die Werke sollen imstande sein, stündlich 60 t Torf zu verarbeiten, und die Produktionskosten sollen weniger als die Hälfte des Marktpreises von Ammoniumsulfat betragen. Ob dies wirklich alles der Fall sein wird, und ob insbesondere diese Ermäßigung der Produktionskosten wirklich eintreten wird, kann natürlich erst dann genau festgestellt werden, wenn diese große Anlage in Betrieb gesetzt sein wird.

In wieweit bei diesen Verfahren die aus dem Torfe sich entwickelnden Gase an der Reaktion teilnehmen, geht aus den bisherigen Mitteilungen über dasselbe nicht hervor. Zweifellos ist es jedoch, daß die Gase, die durch trockene Destillation oder ungenügende Verbrennung von Torf und ähnlichem, minderwertigem Brennmaterial entstehen, geeignet sind, bei der Umwandlung des Luftstick-

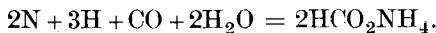
¹⁶⁾ D. R. P. 95 532.

¹⁷⁾ Diese Z. 17, 1717, 1904.

¹⁸⁾ The Electrical Review 1905, 56, 721.

stoffen in Ammoniak eine tätige Rolle zu spielen. Hierauf hat schon, wie oben erwähnt, de L a m b i l l y ein Verfahren aufgebaut, und auch bei dem W o l t e r e c k-schen Verfahren dürfte eine derartige Rolle nicht zu erkennen sein.

Auch technische Gase lassen sich zur Gewinnung von Ammoniak aus Luftstickstoff verwenden, vorausgesetzt, daß sie eine hierfür geeignete bestimmte Zusammensetzung besitzen. Ein derartiges Gas ist z. B. das Dowsongas, das leicht von folgender Zusammensetzung erhalten werden kann: Wasserstoff 14 Vol.-%, Stickstoff 43 Vol.-%, Kohlenoxyd 39 Vol.-%, Kohlendioxyd 4 Vol.-%. S c h l u t i u s¹⁹⁾ benutzt dieses Gas, um daraus Ammoniumformiat herzustellen, indem er es gemischt mit Dampf und bei Gegenwart von feuchtem Platin der dunklen Entladung aussetzt. Anstatt des Dowsongases kann auch ein anderes industrielles Gas, z. B. eine Mischung von Wassergas und Stickstoff genommen werden. Im Entladungsraum bildet sich hierbei gewöhnlich Ammoniumformiat nach der Gleichung:



Wird der Entladungsraum unter 80° abgekühlt, so treten die Kohlenstoffverbindungen nicht in Reaktion, und es entsteht nur reines Ammoniak.

An die vorstehend beschriebenen Verfahren, die eine direkte Umwandlung des Stickstoffs der Luft in Ammoniak bezeichnen, schließen sich solche an, die hierbei als Zwischenstufe eine Stickoxydverbindung vorsehen. Auch hier ist fast stets die Gegenwart einer Kontaktsubstanz, am besten Platinschwamm, und je nach der Natur der in Ammoniak überzuführenden Verbindung ein mehr oder minder starkes Erwärmern nötig. Stickoxyd und Untersalpetersäure verwandeln sich mit Wasserstoff bereits bei Gegenwart von kaltem Platinschwamm unter Auftreten explosionsartiger Erscheinungen in Ammoniak. Statt Platinschwamm können mit nahezu gleichem Erfolge Eisenoxyd oder gepulverter Bimstein Verwendung finden; schwächer wirken Zinkoxyd, Zinnoxyd und Kupferoxyd. Die wissenschaftlichen Untersuchungen, durch die diese Verhältnisse klar gelegt werden, röhren in der Hauptsache von H a r e²⁰⁾, K u h l m a n n²¹⁾, R e i s e t²²⁾ und B e r z e l i u s²³⁾ her. Es sind auf Grund

dieser wissenschaftlichen Arbeiten einige technische Verfahren angegeben oder vielmehr vorgeschlagen worden, die wir aber um so mehr übergehen können, als unseres Wissens bis jetzt kein einziges derselben Eingang in die Praxis gefunden hat, was ja auch leicht erklärliech ist. Rationell kann ein derartiges Verfahren schon aus dem Grunde nicht sein, weil es ja stets nötig sein würde, zunächst die Oxydverbindungen des Stickstoffs zu gewinnen. Da diese aber eine direkte Verwendung teils für technische, teils für landwirtschaftliche Zwecke finden könnten, so ist ein zwingender Grund, sie in Ammoniak umzuwandeln, eigentlich nicht vorhanden; Wert könnten diese Verfahren erst dann gewinnen, wenn der Bedarf an Ammoniak ein so großer werden sollte, daß er durch die heutigen Hilfsquellen nicht mehr gedeckt werden kann, und wenn es bis dahin nicht gelungen sein sollte, Ammoniak direkt und ohne den eben erwähnten Umweg aus Luftstickstoff darzustellen.

(Forts. folgt.)

Bemerkung zur Schwefelbestimmung in flüssigen Brennstoffen (Petroleum, Öl usw.)

Von J. MATWIN-Riga.

(Eingeg. d. 10./10. 1905.)

In seiner Mitteilung über die Schwefelbestimmung in flüssigen Brennstoffen (vgl. diese Z. Nr. 38 vom 22./9. 1905), führt G o e t z l zur Ausführung dieser Bestimmung eine ganze Reihe von Methoden an, die aber alle wenig dafür geeignet sind, und gelangt schließlich zu einer von ihm selbst ausgearbeiteten Methode (Oxydation mit rauchender Salpetersäure), die, wie er nachweist, brauchbare und mit der E s c h k a s c h e n Methode übereinstimmende Zahlen ergibt, obgleich sie ziemlich unständlich ist, und das Arbeiten mit rauchender Salpetersäure nicht zu den angenehmsten gerechnet werden kann; außerdem erlaubt sie nur eine Einwage von 10 g, was bei schwefelarmen Brennmaterialien zu Ungenauigkeiten führen muß. Es fällt mir auf, daß G o e t z l mit keinem Wort des D r e h s c h m i d t s c h e n Apparates zur Schwefelbestimmung in gasförmigen Brennstoffen (Leuchtgas) Erwähnung tut, welcher sich vorzüglich auch für flüssige Brennstoffe eignet und ein angenehmes und sicheres Arbeiten gestattet, da man hier größere Quantitäten zur Analyse verwenden kann, was für schwefelarme Brennstoffe von Wichtigkeit ist. Da der D r e h s c h m i d t s c h e Apparat, dessen Konstruktion ich als bekannt voraussetzen will, eigentlich zur Schwefelbestimmung in gasförmigen Brennstoffen dient, so bedarf er für den vorliegenden Zweck einer kleinen Abänderung. Der zu untersuchende Brennstoff (Petroleum oder Öl) wird in einer kleinen Spiritus- oder Öllampe mit Docht gewogen und darin verbrannt. Sogleich nach dem

¹⁹⁾ Engl. Pat. 2200/1903.

²⁰⁾ Journ. de Pharm. **24**, 146.

²¹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 1838, 1107.

²²⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **15**, 134, 162.

²³⁾ Poggendorffs Ann. **20**, 223; Liebig's Ann. **64**, 233.