

Anerkennung als des konstantesten Primärelements. Auf dem gleichen Gebiete der elektrischen Schwachstromtechnik liegen die weiteren Arbeiten: „Über das elektromotorische Verhalten der den galvanischen Strom leitenden Schwefelmetalle und Metalloxyde“⁽⁴⁾, „Abhängigkeit des Leitungswiderstandes der Erde von der Größe der versenkten Polplatten“⁽⁵⁾, „Das Überziehen graviert Kupferplatten mit Eisen auf galvanoplastischem Wege“⁽⁶⁾, „Über das Ammonium-eisen“⁽⁷⁾, „Über den galvanoplastischen Metallniederschlag“⁽⁸⁾, und schließlich auch „Etwas zur Theorie der elektromagnetischen Kraftmaschinen“⁽⁹⁾.

1864 wurde Meidinger als Vorstand der neuerrichteten badischen Landesgewerbehalle nach Karlsruhe berufen, also in einen Wirkungskreis, der für ihn wie geschaffen war, den er ganz nach seinen Ideen zum großen Nutzen des badischen Gewerbes sich gestaltete, und in welchem er mit der unter der badischen Regierung gewohnten Freiheit in 40jähriger beglückender Tätigkeit nach Herzenslust schalten durfte. Er schuf eine große Bibliothek für Gewerbe und Handwerk und gründete 1867 die badische Gewerbezeitung, die nun in fortlaufender Folge mit Originalarbeiten und Referaten von ihm und seinen Mitarbeitern gefüllt wurde. Er hielt Vorträge in den gewerblichen Vereinen und vermittelte dadurch Kenntnis und Fortschritt, Neuheiten und Verbesserungen den lernbegierigen badischen Gewerbetreibenden, die im ganzen Lande den ehrwürdigen originellen Herrn kannten und verehrten.

Die Folge dieser eigenartigen aus Wissenschaft und Anwendung verschmolzenen Tätigkeit war eine Reihe von Erfindungen, die neben dem erwähnten Primärelement den Namen Meidingers über die Grenzen Badens und Deutschlands hinaus bekannt gemacht haben. 1869 konstruierte er für eine Nordpolexpedition den nach ihm benannten Dauerbrandofen, der noch jetzt, besonders in Österreich, viel benutzt wird und einer der besten unter den vielen Neukonstruktionen geblieben ist, ferner die Meidingersche Eismaschine, die im Haushalte weit verbreitete Anwendung erfahren hat, einen Heißlufttrockenturm für Wäsche nach dem Gegenstromprinzip und

viele andere Neuheiten, die weniger bekannt geworden sind.

1869 erhielt Meidinger Lehrauftrag an der technischen Hochschule zu Karlsruhe für „technische Physik“, für welches Fach ihm 1874 ein ordentlicher Lehrstuhl errichtet wurde. „Heizung und Ventilation“, sowie „ältere Anwendungen der Elektrotechnik“ waren Gegenstand seiner bis zum letzten Semester mit Eifer und Feuer vortragenen Kollegien, und sein Wohnhaus war nach seinen Angaben so eingerichtet, daß er es in ausgedehnter Weise als musterhaftes Demonstrationsobjekt für seine Vorlesungen benutzte. Meidinger war mit 74 Jahren der älteste Lehrer der „Friderician“, an der er 36 Jahre wirkte. 1903 wurde ihm in ehrender Weise von der Universität Gießen das Doktordiplom erneuert. Der naturwissenschaftliche Verein zu Karlsruhe ernannte ihn, seinen langjährigen Sekretär, zum Ehrenmitglied.

Meidinger war bad. Geh. Hofrat, und der Großherzog von Baden verlieh ihm als letzte Auszeichnung 1903 das Kommandeurkreuz zum Orden vom Zähringer Löwen, der Kaiser von Österreich 1893 das Ritterkreuz 1. Kl. zum Franz-Josef-Orden, der König von Württemberg 1881 das Ritterkreuz 1. Kl. des Friedrichordens. Meidinger war in seinen Vorlesungen, in seinem Fach und in seiner ganzen Persönlichkeit ein durchaus originaler Mann, und wer ihn einmal sah, vergaß ihn nicht. Mit ihm ist eine Erscheinung dahingegangen, die in dieser Form einzig war und nicht wiederkehren wird, weil ihre Zeit vergangen ist.

Karlsruhe.

L. Wöhler.

Die Verwertung des Luftstickstoffs.

Von Dr. ALBERT NEUBURGER-Berlin.

(Fortsetzung von S. 1766.)

3. Die Herstellung von Cyanverbindungen und ihren Derivaten.

Von allen auf die Darstellung von Cyanverbindungen gerichteten Verfahren ist über das zur Gewinnung von Kalkstickstoff, das von der Cyanidgesellschaft ausgeübt wird, am meisten bekannt geworden. Auch in dieser Zeitschrift wurde darüber mehrfach und zum Teil in eingehender Weise berichtet⁽²⁴⁾. Es möge daher genügen, wenn wir in Ergänzung dieser Mitteilungen noch

⁴⁾ Dinglers polyt. J. **143**, 294 (1859).

⁵⁾ Dinglers polyt. J. **143**, 294 (1859).

⁶⁾ Dinglers polyt. J. **152**, 359 (1859).

⁷⁾ Verh. d. naturh. med. Ver. z. Heidelberg II, 158, (1862).

⁸⁾ Verh. d. naturh. med. Ver. z. Heidelberg III, 116 (1865).

⁹⁾ Verh. d. naturh. med. Ver. z. Heidelberg I, 247 (1859).

²⁴⁾ Diese Z. **16**, 520, 533, 536 (1903); **17**, 1718 (1904); Elektrochem. Z. **10**, 156.

hinzufügen, daß die Gesellschaft im Begriffe steht, die erste große Fabrik mit zunächst 3000 Pferdekraften in Betrieb zu setzen. Die hierzu nötigen Wasserkraften sind in Oberitalien von der „Società Italiana per la fabbricazione di prodotti azotati e di altre sostanze per l'agricoltura“ zur Verfügung gestellt worden; es wird interessant sein, zu beobachten, wie sich die Fabrikation des Kalkstickstoffs in Zukunft gegenüber den erfolgreichen, auf die Herstellung von Salpetersäure gerichteten Bestrebungen behaupten wird. Jedenfalls dürften in dem sich hier entwickelnden Konkurrenzkampf zwei Faktoren ausschlaggebend sein, nämlich in erster Linie der Preis, zu dem der in den Produkten enthaltene Stickstoff gewonnen werden kann, und dann die größere oder geringere Brauchbarkeit der konkurrierenden Produkte zu Düngezwecken. Außer in Italien soll die Cyanidgesellschaft auch noch in verschiedenen anderen Ländern im Begriffe stehen, die Fabrikation aufzunehmen. Daß der neue, bereits im Jahre 1895 von Frank und Caro als gangbar befundene Weg, den Luftstickstoff in Cyanverbindungen überzuführen, weitere Bestrebungen auf diesem Gebiete ähnlicher Art zeitigen mußte, ist selbstverständlich. Eine Reaktion, die der der Überführung des Calciumcarbids in Kalkstickstoff bis zu einem gewissen Grade analog ist, ist die der Überführung von Acetylen mit Hilfe des atmosphärischen Stickstoffs in Blausäure. Dieser Weg ist nicht ganz neu, denn bereits Berthollet²⁵⁾ hat nachgewiesen, daß aus Acetylen und Stickstoff durch direkte Vereinigung ihrer Komponenten Blausäure entstehen kann, und auch Moissan²⁶⁾ berichtet von einer ähnlichen Beobachtung, die er bei seinen Versuchen im elektrischen Ofen zufällig machte. Auf diese von Berthollet und Moissan festgestellte Reaktion zwischen Stickstoff und Acetylen greift Hoyer mann in seinen Bestrebungen, sie zu einem technisch brauchbaren Verfahren auszugestalten, zurück. Die von ihm angestellten Untersuchungen²⁷⁾ ergaben als günstigstes Mischungsverhältnis des Acetylens zum Stickstoff ein solches von 1:2. Wurden die Gase in dem Verhältnis der Reaktionsgleichung, also ungefähr zu gleichen Teilen gemischt, so zersetzt sich das Gemisch schon vor dem Lichtbogen in der Elektrode unter Abscheidung von Kohle, die die hohlen Elektroden sehr bald verstopft. Die Ausbeute beträgt im Maximum

60–70% des angewendeten Acetylens. Auf Grund seiner Beobachtungen bei den Versuchen kommt Hoyer mann zu der Ansicht, daß man beim Arbeiten mit vollständig reinen Gasen in luftdicht verschlossenem Ofen und eventuell in einer Wasserstoffatmosphäre voraussichtlich quantitative Ausbeuten erhalten wird.

Um eine vorzeitige Zersetzung der Reaktionsgase zu verhüten, empfiehlt er, die Elektroden mit einer Wasserkühlung zu versehen. Gruszkiewicz hat das Verfahren mit Berücksichtigung auf seine technische Verwertbarkeit weiter ausgearbeitet²⁸⁾ und zunächst richtig erkannt, daß die Verwendung von reinem Stickstoff dasselbe für die Praxis viel zu kostspielig und kompliziert machen würde, und ebenso würde auch die bereits von Berthelot angegebene Verwendung eines Zusatzes von reinem Wasserstoff zu dem Gemische von Acetylen und Stickstoff verteuern ins Gewicht fallen. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, hat sich Gruszkiewicz nach einem billigeren Gasgemisch umgesehen und ein solches im Dowsongas gefunden. Die Energiezufuhr geschieht am besten durch so nahe aneinander liegende Elektroden, daß zwischen denselben ein kleines Flammenbändchen entsteht. Das Durchschlagen von Funken ergab keine günstigen Resultate. Die Erhöhung des Kohlenoxydgehaltes des Gases von 38 auf 50% verzehnfacht die Menge der gebildeten Blausäure.

Ein weiterer technischer Ausbau dieser Reaktion rührt von E. O'Neill her²⁹⁾. Derselbe bedient sich ebenfalls industrieller Gase und zwar in erster Linie des Steinkohlengases; aber auch Petroleumgas ist nach seinen Angaben geeignet. Diese mit Luft gemischten Gase werden in den Lichtbogen gebracht, wodurch Blausäure entsteht. O'Neill glaubt, in einem größeren technischen Betriebe nach dieser Methode das Cyankalium zu einem Preise von 40 Pf pro Kilogramm gewinnen zu können. Es ist hierbei jedoch zu bedenken, daß das Cyankalium als solches zwar in der Industrie, nicht aber in der Landwirtschaft Verwendung finden kann, und gerade der große Bedarf der Landwirtschaft an stickstoffhaltigen Düngemitteln ist es ja, der die hauptsächliche Absatzmöglichkeit aller auf die Verwertung des Luftstickstoffs gerichteten Methoden bedingt. Es wären also zu diesem Preise von 40 Pf noch die Unkosten hinzuzurechnen, die für die Umwandlung des

²⁵⁾ Ann. de chimie 150, 60.

²⁶⁾ Moissan, Der elektrische Ofen, Deutsch von Dr. Th. Zettel, Berlin 1897.

²⁷⁾ Chem.-Ztg. 1902, 7, 70.

²⁸⁾ Z. f. Elektrochem. 1903, 83.

²⁹⁾ Electrical World 1902, 40, 1009.

Cyankaliums resp. der Blausäure in ein landwirtschaftlich verwertbares Produkt erwachsen, und gerade über diesen außerordentlich wichtigen Punkt schweigt sich O' Neill aus.

Einen dem vorgeschriebenen sehr ähnlichen Weg schlägt die *Ampère-Electrochemical Company* in Portchester (V. St. A.) ein, deren Bestrebungen, aus im elektrischen Ofen hergestellten Baryumcyanamid Aceton herzustellen, in dieser Zeitschrift bereits einmal kurz gestreift wurden³⁰⁾. Ihr Verfahren zur Darstellung von Cyaniden³¹⁾ sucht die Schwierigkeiten zu vermeiden, die sich früher der praktischen Anwendung dieser Reaktion entgegengestellt haben, und die die Ursache einer nur geringen Ausbeute waren. Durch eingehende, z. T. sogar im großen Maßstabe durchgeführte Versuche hat die genannte Gesellschaft festgestellt, daß durch Einwirkung von Stickstoff auf Metallcarbid nur unter gewissen Bedingungen namhafte Mengen Metallcyanide erhalten werden. Diese Bedingungen bestehen darin, daß zunächst das zur Verwendung gelangende Carbidmaterial in feinst verteilter poröser Form der Einwirkung von Stickstoff ausgesetzt werden muß. Dann muß die Wirkung des Stickstoffs auf das Carbid bei einer Temperatur stattfinden, bei der dieses, nachdem es vorher geschmolzen war, gerade erstarrt ist. Endlich muß der Stickstoff die ganze poröse Masse gleichmäßig von allen Seiten durchströmen. Es handelt sich also in erster Linie darum, ein außerordentlich poröses und dem Stickstoff eine ausgebreitete Oberfläche darbietendes Carbid herzustellen. Ein solches Carbid gewinnt die Gesellschaft dadurch, daß sie die Carbide in körniger Form mit grobem Koks mischt und in den Stromkreis eines elektrischen Ofens einführt, wobei durch den Widerstand der Masse genügend Hitze erzeugt wird, um einen dickflüssigen Zustand der Carbide zu erzeugen, die infolge des vorhandenen groben Koks dann stark porös werden. In diesem Zustand und unter Innehaltung der übrigen eben angegebenen Bedingungen findet eine glatte Umsetzung mit dem Stickstoff unter Bildung von Cyanid statt. Als Carbid verwendet die Gesellschaft Baryumcarbid. Das aus ihm gebildete Baryumcyanid wird von dem Überschusse an Kohle oder Carbonaten dadurch getrennt, daß man die Masse löst und umkristallisiert. Die gesonderte Darstellung des Baryumcyanids würde aber erhebliche Unkosten ver-

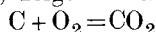
ursachen, und die Gesellschaft vermeidet sie deshalb dadurch, daß sie ein Gemisch von Baryumcarbonat und Baryumhydrat mit einer genügenden Menge von Kohle herstellt. Die Menge der Kohle ist so berechnet, daß sie zur Carbidbildung genügt. Außerdem wird aber noch ein Überschuß von Koks zugefügt, um der Masse den nötigen Grad von Porosität zu geben. Das Gemisch kommt dann in einen Drehofen, in dem unter dem Einfluß der elektrischen Energie in ununterbrochener Folge zwei Arten von Umsetzungen vor sich gehen, nämlich zunächst die Bildung von Carbid und dann die Umformung desselben zu Cyanid. Die Gewichtsverhältnisse, in denen die Materialien gemischt werden, sind drei Teile Baryumcarbonat auf zwei Teile weicher Kohle, wozu dann noch die entsprechende Menge von Koks kommt. In dem erwähnten Drehofen findet zunächst die Carbidbildung und die Vermengung des geschmolzenen Carbids mit den Koksteilchen statt. Sobald die Carbidmasse infolge der fortdauernden und langsamen Drehung des Trommelofens die Zone größter Hitze verläßt, erkaltet und erhärtet sie nach und nach; sie wird dann in kaum erhärtetem Zustande der Einwirkung des Stickstoffs ausgesetzt, der durch die Hohlachse des Ofens mit Hilfe automatisch regulierter Ventile gerade an die Stelle geleitet wird, an der das Carbid die richtige Temperatur und Konsistenz hat. Bei weiterer Drehung des Ofens wird dann das fertig gebildete Cyanid aus demselben entnommen, und bei noch weiterer Drehung findet die Neubeschickung statt. Elektrische Energie wird demnach bei diesem Verfahren nur zur Carbidbildung verbraucht, und zwar sind zur Herstellung einer Tonne Carbid pro Tag 1000 Ampère bei 100 Volt Spannung nötig. Daß die Gesellschaft aus dem gewonnenen Cyanid unter anderen Produkten auch Aceton gewinnt — ein Verfahren, das, wie wir oben erwähnten, in dieser Zeitschrift schon beschrieben wurde — sei der Vollständigkeit halber hier noch angeführt. Bezüglich der Gesellschaft selbst sei mitgeteilt, daß sie ihre Aufgabe darin erblickt, die Verfahren betriebsfertig auszuarbeiten und sie dann zu verwerten, ohne selbst die Fabrikation im Großen aufzunehmen. Sie war ursprünglich in Ampère (New-Jersey) ansässig und ist im Jahre 1898 nach Niagara-Falls übergesiedelt. Unter den an ihr beteiligten Gründern sowie unter ihren Chemikern finden wir eine Anzahl hervorragender Namen auf dem Gebiet der Elektrochemie, von denen hier nur Crock er, B r a d l e y und L o v e j o y, die Begründer des Verfahrens der *Atmospheric Pro-*

³⁰⁾ Diese Z. 1904, 1718.

³¹⁾ D. R. P. 149 594; Dingl. Polyt. Journ. 1903, 33, 524.

ducts Company, Knight, Jacobs und Thurlow erwähnt seien. Es sei noch hinzugefügt, daß die von der Gesellschaft für das Verfahren benutzten Drehöfen von der mit ihr in Verbindung stehenden Union Carbide Company benutzt werden, um gewöhnliches Calciumcarbid zu erzeugen. Das von der Gesellschaft ausgearbeitete eben beschriebene Verfahren soll von der United Baryum Company im großen Maßstabe in Betrieb gesetzt werden.

Auch Mehner ist sich der Schwierigkeiten bewußt, die die Gewinnung von Stickstoffverbindungen aus einem Alkalikohlegemisch und Luftstickstoff darbietet, und ebenso wie die Ampère-Electrochemical Company sucht er sie durch besondere Maßregeln zu vermeiden. Seiner Ansicht nach besteht die größte Schwierigkeit bei dem Cyanprozeß in der Heizung. Die alkalische Masse in Retorten oder irgend welchen Gefäßen zu erhitzen, hält er aus chemischen Gründen für unmöglich, und aus physikalischen Gründen scheint ihm die Reaktion im Schachtofen nicht durchführbar, da sie stark endothermisch ist, 134 800 Kalorien während des kalten Anfangs- und Endzustandes, während des heißen Zustandes aber noch viel mehr verzehrt, denn die 3 CO allein entführen 20,4 Kalorien für einen Grad der Wärme. Was die 135 000 Kalorien technisch bedeuten, zeigt die Gleichung:



für die vollkommene Verbrennung, bei der nur 97 000 Kalorien entwickelt werden. Für den starken Wärmeverbrauch Deckung zu finden, ist durch gewöhnliche Verbrennung von Kohle zu Kohlendioxyd unmöglich, denn das gebildete Cyanid würde vom Kohlendioxyd zersetzt werden. Aber auch ein vollkommenes Reduktionsfeuer mit reiner Kohlenoxydbildung ist nach Mehners Ansicht ausgeschlossen, da es nur 29 000 Kalorien liefert. Die Abgase nehmen hierbei 19,8 Kalorien für jeden Grad der Wärme mit aus dem Ofen, so daß derselbe bei etwa 1450 Grad überhaupt nicht mehr geheizt wird. Infolge der für die 3 CO resp. ihre Erhitzung nötigen Wärmemenge und die Wärmeabfuhr durch das Cyanid und die Schlacke soll man nach Mehners Ansicht zu dem Heizeffekt Null kommen. Er hält daher das Cyanidproblem lediglich für eine Heizungsfrage. Auf Grund dieser und ähnlicher rein theoretischer Erwägungen, die sich teils auf dem ersten Satze der Thermochemie aufbauen, teils davon ausgehen, daß — wie die verminderte Endothermie dies schon aus Gründen der physikalischen Chemie voraussehen läßt — ebenso wie die Wärmemenge

auch der Wärmegrad der Reaktion durch das Verfahren herabgesetzt wird, kommt Mehner zur Konstruktion eines neuen Verfahrens³²⁾. Dieses bezweckt die Darstellung von Stickstoff-, insbesondere Cyanverbindungen aus Luftstickstoff, Kohle und Alkali oder Erdalkali in der Weise, daß man einen Wärmeträger durch den Reaktionsraum laufen läßt, der demselben die erforderliche Wärme bringt. Als solcher Wärmeträger soll ein geschmolzenes Metall oder eine glutflüssige Schlacke dienen, die vorzugsweise zugleich das stickstoffbildende Alkali bzw. Erdalkali enthält, also z. B. eine wasserglasshaltige Masse. Diese wird durch den mit Generatorgas gespeisten und mit Kohle oder im Bedarfsfalle mit Kohle und Alkali bzw. Erdalkali beschickten Reaktionsraum laufen lassen, um ihm die erforderliche Wärme zu geben. Ganz abgesehen davon, daß — wie schon längst an der Gin-Leloux'schen Formel festgestellt ist — von gewissen Temperaturen an alle derartigen theoretischen Berechnungen versagen, scheint Mehner hierbei die Wärmeausstrahlung der Schlacke und noch einige weitere Verhältnisse nicht berücksichtigt zu haben. Außerdem hat auch die Praxis erwiesen, daß Carbidverfahren — und die intermediäre Bildung von Carbid kann doch hier nicht geleugnet werden — ohne die Verwendung der Temperaturen des elektrischen Lichtbogens sich bisher noch nicht als durchführbar erwiesen haben. Wenn auch die Erstarrungsverhältnisse des Calciumcarbids — und nur dieses kann wegen des Preises neben dem Baryumcarbid für ein technisches Großverfahren in Betracht kommen — hier eventuell außer acht bleiben können, so muß doch bezweifelt werden, ob sich durch Schlacke oder Wasserglas in der geschilderten Weise überhaupt die nötige Bildungstemperatur erzielen läßt.

Ein weiteres älteres Verfahren von Mehner³³⁾ bezweckt die Darstellung von Cyanen durch Elektrolyse einer feuerflüssigen Cyanidschmelze, wobei die Regenerierung des Cyanids durch Zufuhr von Stickstoff und Wärme zu der aus Kohle bestehenden Kathode stattfinden soll. Es wird hierbei z. B. eine Cyanbaryumschmelze mittels einer Kathode aus Kohle elektrolysiert und dieser, indem sie zum Glühen gebracht wird, gasförmiger Stickstoff zugeführt. Das Glühen der Kohlenelektrode soll durch geeignete Belastung des Querschnitts mit Strom erreicht und der Stickstoff soll dann als Generatorgas zugeführt, d. h. der Luft entnommen werden. Infolge der elektrolysierenden Stromarbeit

³²⁾ D. R. P. 151 644.

zerlegt sich das Cyanbaryum in Cyangas, das sich an der Anode entwickelt, und in Baryum, das gasförmig an der Kathode auftritt und gezwungen ist, seinen Weg an deren von Stickstoff umspülter Oberfläche zu nehmen. An der Kathode treffen somit Baryum, glühender Kohlenstoff und Stickstoff zusammen, und es soll sich hierbei Cyanbaryum bilden, das in die Schmelze zurücktritt, worauf der Kreislauf von neuem beginnen soll. Dieses Verfahren stammt bereits aus dem Jahre 1895, es ist jedoch bisher industriell noch nicht ausgenutzt worden, da die Kosten für dasselbe jedenfalls zu groß sein dürften. Vor kurzem hatte sich in Berlin eine Gesellschaft, die Stickstoffgesellschaft Berlin, gebildet, die die verschiedenen noch nicht erloschenen *Mehner'schen* Patente zu verwerten suchte; sie hat sich aber bereits wieder aufgelöst.

Einer Verwertung von Patenten und Verfahren, die sich auf die Einwirkung des Luftstickstoffs auf Carbide und Carbid bildende Gemische beziehen, sind im übrigen ziemlich enge Grenzen gezogen. Es dürfte eine solche nur für die Zwecke der Industrie möglich sein, der im übrigen genug andere billige Quellen zur Verfügung stehen, um ihren Bedarf an Cyanverbindungen zu decken. Eine Verwertung für den unendlich größeren landwirtschaftlichen Stickstoffbedarf ist für derartige Patente und Verfahren — wenigstens in Deutschland — nicht möglich, da diese Art der Verwertung für die *Cyanidgesellschaft* gewissermaßen monopolisiert erscheint, die sich dieselbe im weitesten Umfange und durch ein sehr geschickt gefaßtes Patent hat schützen lassen. Der Anspruch dieses Patentes³³⁾, der diesen so weitgehenden Schutz gewährt, lautet: „Die Anwendung der durch Einwirkung von Stickstoff auf Carbide oder Carbidbildungsgemisch der alkalischen Erden in der Hitze, z. B. gemäß dem in der deutschen Patentschrift 108 971 beschriebenen Verfahren erhältlichen Produkte als Düngemittel“. Das hier beispielsweise erwähnte Patent 108 971 ist eines der Hauptpatente der genannten Gesellschaft und betrifft das bereits in dieser Zeitschrift³⁵⁾ früher besprochene Verfahren zur Darstellung von Cyanidsalzen. Es ist jedoch selbstverständlich, daß unter den oben wörtlich angeführten Patentanspruch auch alle Cyanide und sonstigen Cyanverbindungen fallen, die aus Carbiden oder carbidbildenden Gemischen durch Einwirkung von Stickstoff entstehen, wie solche durch die weiteren Patente 88 336

und 95 660, die auf die Namen *Caro* und *Frank* entnommen sind, der gleichen Gesellschaft außerdem noch einmal geschützt sind. Durch dieses System von Patenten, und insbesondere durch den oben angeführten weitgehenden Patentanspruch ist also ein Monopol für die Verwendung von Cyanverbindungen und ähnlichen Produkten auf dem Gebiete der Landwirtschaft geschaffen, dessen Durchbrechung vielleicht nur auf dem Wege der Darstellung anderer Stickstoffverbindungen, möglich sein dürfte. (Schluß folgt.)

Das Niedenführsche Intensivsystem.

Von M. NEUMANN, Cronberg i./T.

(Eingeg. d. 29./8. 1905.)

Der Vortrag von Dir. *Fritz Lütty* auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker zu Bremen über den neuesten Fortschritt beim Bleikammerprozeß usw. (vgl. diese Z. 18, 1253 ff.) gibt mir zu folgenden kritischen Bemerkungen Veranlassung:

Hinsichtlich der Platzfrage für den Ventilator scheint in der Tat seine Stellung vor den Kammern die richtigere zu sein, schon aus dem Grunde, weil nach längerem Betriebe immerhin die Möglichkeit vorliegt, daß er am Ende des Systems durch Saugwirkung schädlichen Unterdruck zu erzeugen vermag, bei dem es wiederum vorkommen kann, daß die Kammern nach innen gewölbt und frühzeitig reparaturbedürftig werden.

An und für sich entspricht der Grundsatz der sicheren, wenn auch kleinen Druckgebung im System mit etwa 2—3 mm Wassersäulenüberdruck am Anfange der ersten Kammer, den üblichen Anschauungen, die durch lange Erfahrungen als richtig erkannt worden sind. Der Gedanke des Druckes als solchen in den Kammern (gewöhnlich in den ersten zwei) ist demnach, wie jeder Fachmann weiß, etwas durchaus Altes und Selbstverständliches. Mehr oder weniger neu ist der Begriff eines erhöhten Druckes, d. h. mehr wie der gewohnten 2—3 mm, etwa 4—7 mm, der meines Wissens von den Amerikanern lanziert wurde.

Diese Idee des erhöhten Druckes macht sich nun *H. H. Niedenführ* zu eigen und baut auf ihr, die ihm als solche natürlich nicht geschützt werden konnte, sein D. R. P. 140 825 auf: „Einrichtung zur Anbringung von Druckerzeugern bei der Schwefelsäurefabrikation zwecks Beschleunigung der Reaktion zwischen schwefliger Säure und Stickoxyden, dadurch gekennzeichnet, daß“ usw.

Bei Abschätzung des Wertes dieses statthaften erhöhten Druckes, den *Lütty* auf etwa 6—7 mm Wassersäule am Anfang der ersten Kammer angibt, also etwa 3—4 mm mehr, als man gewöhnt gewesen, sollte man sich aber vor übertriebenen Vorstellungen hüten, als ob dieses Plus von 3—4 mm Wassersäulendruck wirklich genügen könnte, durch innigeren Kontakt der in Reaktion tretenden Medien einen bemerkbar schnelleren Verlauf des Schwefelsäurebildungsprozesses zu veran-

³³⁾ D. R. P. 91 814, 94 493.

³⁴⁾ D. R. P. 152 260.

³⁵⁾ Diese Z. 1904, 1718.