

nehmen, stets ein Freund der arbeitenden Klassen gewesen zu sein, ebenso fanden Kunst und Wissenschaft in ihm zu allen Zeiten einen freigebigen Förderer.

Wenn es auch hier nicht am Platze ist, die politische Seite in Siegles Leben hervorzuheben, so müssen wir doch auf seine Tätigkeit als Sozialpolitiker hinweisen. In erster Linie beschäftigte ihn die Arbeiterfrage; sein Name bleibt mit der Geschichte der deutschen sozialen Gesetzgebung für immer verbunden.

Seine reichen Mittel und Erfahrungen veranlaßten ihn zur Beteiligung an verschiedenen Fabrikgeschäften, während andere industrielle Gesellschaften sowie Bankinstitute seinen erfahrenen Rat und seine praktischen Kenntnisse für sich nutzbar machten, indem sie ihn in den Aufsichtsrat beriefen.

Kein Wunder, daß es einem solchen Manne an äußeren Ehrungen nicht fehlte, wenn er auch bei seiner bescheidenen Natur nicht danach strebte. Der König von Württemberg würdigte seine hervorragenden gewerblichen Leistungen durch die im Jahre 1881 erfolgte Ernennung zum Geheimen Kommerzienrat, sowie später durch die Verleihung des Kommenturkreuzes des Kronenordens, mit welchem Personaladel verbunden ist. Die naturwissenschaftliche Fakultät der Landesuniversität Tübingen ernannte ihn 1897 zum Doctor honoris causa, wobei im Diplom mit Recht aufgeführt wurde, daß er nicht nur die Erfindungen auf dem Gebiete der Chemie in beständigem Fortschritt vermehrt habe, sondern auch die Forscher bei ihren Studien anspornte und freigebig unterstützte.

Siegles gewerbliche Tätigkeit blieb nicht auf die Farbenindustrie beschränkt; er erstellte in Berlin ein großes allgemeines Kauf- und Lagerhaus, erwarb Landsitz am Starnberger See, sowie das große Gut Friedenfels im Fichtelgebirge, mit welchem außer landwirtschaftlichen Betrieben eine Brauerei und eine Steinschleiferei verbunden sind. Doch ein *procul negotiis* kannte der arbeitsame Mann auch bei dem Landaufenthalte nicht, da er während der Erholungszeit stets auf Neuerungen und Verbesserungen der Betriebe bedacht war.

Im Jahre 1896 zwang ihn ein Schlaganfall, dessen Folgen er nie mehr ganz überwand, nach und nach von der Öffentlichkeit zurückzutreten; er hatte noch eine lange Leidenszeit durchzumachen, bis der Tod als Erlöser eintrat.

Siegles hat viel an bleibenden Werten zum Wohle der Menschheit geschaffen und somit den Lorbeer verdient, den Vertreter

der verschiedensten Stände als Zeichen inniger Dankbarkeit und tiefer Verehrung an seinem Grabe niederlegten. *Noack.*

Die Verwertung des Luftstickstoffs.

Von Dr. ALBERT NEUBURGER-Berlin.

(Schluß von S. 1814.)

4. Die Herstellung von Stickoxyden und ihren Derivaten.

Die Tatsache, daß sich Stickstoff und Sauerstoff unter der Einwirkung elektrischer Entladungen zu verbinden vermögen, wurde bereits im Jahre 1784 von Cavendish beobachtet, der mit den Funken einer Elektrisiermaschine geringe Mengen von Salpetersäure erhielt. Dadurch, daß er bei der weiteren Verfolgung seiner Entdeckung ein Gemenge von 3 Volumenteilen Sauerstoff und 7 Volumenteilen Stickstoff über Wasser absperrte, gelang es ihm, den größeren Teil des Gases in Salpetersäure überzuführen, die aber jedenfalls zur Hälfte aus salpetriger Säure bestand, was mit den damaligen Hilfsmitteln zu erkennen nicht gelang. Davy änderte dann die Versuchsanordnung so ab, daß er in demselben Gasgemenge einen Platindraht durch den elektrischen Strom zum Glühen brachte. Eingehendere Versuche mit Luft stellte Böttger³⁶⁾ an, der auch der erste war, der zu den Versuchen die Funken eines Induktionsapparats benutzte. An die Versuche Böttgers schließt sich eine ganze Anzahl von Untersuchungen an, die insbesondere den Zweck haben, die Verhältnisse zu eruieren, unter denen salpetrige Säure und Untersalpetersäure entsteht, und deren weiteres Ziel es ist, die Rolle, die angeblich gebildetes Ozon bei dem Vorgang spielt, aufzuklären. Es finden sich hier in den verschiedenen Arbeiten sehr viele Widersprüche, deren Aufklärung auch heute — trotz vielfacher neuerer und sehr eingehender Forschungen über diesen Gegenstand — noch nicht vollkommen gelungen ist. Wir werden in einem kurzen, diesem Abschnitt anzuschließenden Überblick zusammenfassend auf diese wissenschaftlichen Arbeiten und ihre bisherigen noch so manche Widersprüche aufweisenden Ergebnisse zurückkommen, Widersprüche, die so tiefgehende sind, daß noch nicht einmal über eine Hauptfrage, wie die, ob bei der Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff unter der Einwirkung elektrischer Entladungen ein elektrischer oder ein rein thermischer oder ein aus beiden gemischter Vorgang sich abspielt, Klarheit herrscht. In der Salpeter-

³⁶⁾ J. prakt. Chem. 73, 494.

säurefrage ist die technische Ausgestaltung den Forschungen, die der Aufklärung der verschiedenen sich hier abspielenden — und jedenfalls komplizierteren, als es auf den ersten Anblick erscheinen mag — Vorgängen dienen sollen, vorausgeeilt, sie hat aber unter der ungenügenden wissenschaftlichen Klärung der Frage entschieden zu leiden. So ist es noch nicht gelungen, eine Anzahl von Mißständen, die sich bei der technischen Durchführung des Problems allenthalben zeigen, zu beseitigen, wie — um nur ein Beispiel anzuführen — den Mißstand, daß stets ein Gemisch von Salpetersäure mit 50–55% salpetriger Säure, anstatt der gewünschten reinen Salpetersäure erhalten wird.

Den Gedanken, eine technische Gewinnung von Salpetersäure aus freiem Stickstoff in größerem Maßstabe anzubahnen, scheint merkwürdigerweise zuerst eine Dame, *Madame Lefebvre* in Paris, gehabt zu haben, die bereits lange, ehe diese Frage aktuell wurde, nämlich schon im Jahre 1859, in England ein Patent auf ein solches Verfahren anmeldete, das den kurzen Titel führt: *Manufacture of Nitric Acid*³⁷⁾. Das merkwürdigste an diesem Patente ist aber der Umstand, daß der in der Patentschrift beschriebene Apparat von demjenigen, den *Muthmann* und *Hofer*³⁸⁾ bei ihren neueren und grundlegenden Versuchen anwendeten, sich im Prinzip kaum unterscheidet. Er besteht ebenfalls aus einem Glasballon, der mit vier Tuben versehen ist. Durch zwei derselben sind die Elektroden eingeführt, die ebenfalls in Platindrähten endigen, zwischen denen der Funke überspringt. Durch den dritten Tubus wird die Luft zugeleitet, während sie durch den vierten in das mit Wasser gefüllte Absorptionsgefäß gelangt. Auch die Verwendung eines Induktionsapparates ist vorgesehen, und der Luftstrom geht kontinuierlich durch das Reaktionsgefäß hindurch. Ebenso hat *Madame Lefebvre* bereits richtig erkannt, daß durch Zufuhr von Sauerstoff die Ausbeute steigt, und sie hat deshalb eine besondere Vorrichtung angebracht, die es ermöglicht, durch elektrolytische Wasserzersetzung gewonnenen Sauerstoff dem Reaktionsgefäß zuzuführen. Auch darüber, daß diese Vorrichtung die Gewinnung von Salpetersäure nur in beschränktem Maßstabe gestattet, ist sich *Madame Lefebvre* klar; sie gibt deshalb sowohl in der Beschreibung, wie in der Zeichnung noch einen Plan der Anlage, die der fabrikmäßigen Ausge-

staltung des Verfahrens dienen soll, und die im wesentlichen eine Übertragung der eben beschriebenen Anordnung ins Große darstellt. Es ist zweifellos, daß diese Anlage vollkommen geeignet gewesen wäre, um in ihr Salpetersäure darzustellen, und ebenso zweifellos ist es, daß sie gegenüber manchen Anordnungen, die heutzutage auf diesen Gegenstand zum Patent angemeldet werden, entschiedene Vorzüge aufweist. Trotz vielfacher Mühe und trotz sorgfältigen Studiums der zeitgenössischen Literatur ist es dem Verf. nicht gelungen, zu eruieren, ob auf Grund dieses Patentes jemals eine fabrikatorische Salpetersäuregewinnung versucht worden ist. Wenn dies der Fall war, und wenn — was wohl eingetreten sein dürfte — die Resultate keine zufriedenstellenden gewesen sind, so lag das sicher nicht an der Anordnung selbst, sondern an dem damaligen mangelhaften Zustand der zur Elektrizitätserzeugung dienenden Maschinen, Apparate, und Hilfsmittel. Die Elektrotechnik war eben noch nicht weit genug vorgeschritten, um die Sache selbst wirksam zu unterstützen.

Erst nach einer langen Pause, nämlich im Jahre 1882, wird die technische Ausgestaltung des Problems von neuem in die Hand genommen und zwar von *Prim*³⁹⁾. Auch dieser gibt eine Anzahl sehr wichtiger und sehr richtiger Beobachtungen an, deren Richtigkeit später durch die grundlegende Arbeit von *Muthmann* und *Hofer* bestätigt wurde. So beobachtete er, daß die Ausbeute durch Zusammenpressen der Luft erhöht wird; er bringt deshalb besondere Vorrichtungen zum Komprimieren der Luft an. Ebenso bemerkt er — übereinstimmend mit einem anderen neueren Forscher, nämlich mit von *Lepel*⁴⁰⁾ —, daß Feuchtigkeit die Bildung der Dämpfe, aus denen sich Salpetersäure bildet, begünstigt. Diese Beobachtung wurde übrigens gleichfalls schon früher von *Meißner*⁴¹⁾ gemacht. Als Elektrizitätsquelle verwendet *Prim* ebenfalls einen Funkeninduktor, der durch eine magnetoelektrische oder eine dynamoelektrische Maschine in Tätigkeit gesetzt wird. Von allen neueren Verfahren unterscheidet sich das seine jedoch dadurch, daß bei demselben Funkenentladungen und dunkle Entladungen gleichzeitig auf die Luft einwirken. Auch das von *Muthmann* und *Hofer* beobachtete, unter bestimmten Verhältnissen eintretende Ausblasen der Entladungen durch zu starken Luftzug bemerkt *Prim*

³⁷⁾ Engl. Pat. 1045/1859.

³⁸⁾ *Muthmann* und *Hofer* Ber. 36, 438.

³⁹⁾ D. R. P. 20 722; Elektrochem. Z. 11, 135.

⁴⁰⁾ v. *Lepel*, Die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs, Greifswald 1903, S. 26.

⁴¹⁾ Über den Sauerstoff. Hannover 1863.

bereits; er gibt deshalb dem Luftbehälter solche Dimensionen, daß die Erneuerung der Luft stattfinden kann, ohne einen nennenswerten Zug hervorzurufen.

Im Gegensatz zu Madame Lefebvre, die nur die Funkenentladung und zu Prim, der gleichzeitig Funkenentladung und dunkle Entladungen verwendet, gaben Siemens & Halske später ein Verfahren an (D. R. P. 85 103), bei dem nur dunkle Entladungen allein zur Anwendung gelangen. Sie fußen hierbei auf der Annahme der Bildung von Ozon und glauben, daß dieses zunächst entstehe und dann beim Zerfall Sauerstoff bilde, der sich in statu nascendi mit dem Stickstoff verbinde. Die Ausbeute wird nach ihrer Angabe jedoch erst dann praktisch verwertbar, wenn man der Luft Ammoniakgas zumischt. In diesem Falle schlägt sich festes salpetersaures Ammonium an den Wänden des Apparates nieder. Im Widerspruch mit den bereits erwähnten Angaben von Meißner und Prim steht jedoch ihre Angabe, daß sowohl die Luft wie das Ammoniakgas sorgfältig getrocknet werden müssen. Es scheint hier also ein Unterschied zwischen dunkler Entladung und Funkenentladung zu bestehen, der so groß ist, daß die Trocknung in doppelter Weise, nämlich sowohl durch Schwefelsäure, wie durch Natronkalk vorgenommen wird. Als eine für die praktische Ausbeute zweckmäßige Gasmischung wird das Verhältnis von 1 Volumen Luft zu $\frac{1}{100}$ bis $\frac{2}{100}$ Volumenteilen Ammoniak angegeben. Ein Überschuß von Ammoniak schadet nicht.

Bereits im Jahre 1860 unterschied Berthelot vier Hauptarten der chemischen Wirkung der Elektrizität, nämlich 1. die Elektrolyse, 2. die Wirkung des elektrischen Lichtbogens, 3. die elektrische Funkenentladung und 4. die dunkle Entladung resp. Büschelentladung⁴²⁾. Von diesen Arten sind, wie vorstehend beschrieben, zwei teils für sich, teils in gemeinsamer Wirkung erprobt worden. Mac Dougall ist es nun, dem das Verdienst gebührt, die dritte Art von Entladung, nämlich die Lichtbogenentladung in die Technik der elektrischen Gewinnung von Salpetersäure eingeführt und damit derjenigen Entladungsart den Weg eröffnet zu haben, die nach dem gegenwärtigen Stande der Frage die für technische Zwecke geeignetste zu sein scheint. Sein Apparat besteht aus einem oder mehreren Gefäßen von Steingut oder anderem

geeigneten Material. Zur Stromerzeugung benutzt er als erster die später von Muthmann und Hofer gleichfalls bewährt befundene Verbindung einer Dynamo mit einem Transformator oder auch eine Dynamo allein, die hochgespannte Wechselströme liefert⁴⁴⁾. Die Reaktionsgefäße sind an einem Ende mit einer Luftleitung und am anderen Ende mit einem Kondensator zum Kondensieren der Dämpfe verbunden. Die Luft, die dem Reaktionsgefäß mit Hilfe eines Gebläses derart zugeführt wird, daß sie sich ebenso wie bei dem Primschen Verfahren in demselben in komprimiertem Zustand befindet, wird — ebenso, wie dies Madame Lefebvre tut — vor ihrem Einstromen in dieses Gefäß mit Sauerstoff gemischt. Mac Dougall erhält seiner eigenen Angabe zufolge durch die Einwirkung des Lichtbogens auf die komprimierte und mit Sauerstoff gemischte Luft „salpetrigsaure und salpetersaure Dämpfe“, wie er sich ausdrückt, d. h. also die Anhydride der salpetrigen Säure und der Salpetersäure. Die Absorption findet mit Hilfe von Wasserdampf statt. Um die erhaltene verdünnte Säure zu konzentrieren, läßt er die kondensierende Flüssigkeit so lange durch die Absorptionstürme zirkulieren, bis die gewünschte Stärke der Säure erreicht ist, worauf diese abgelassen wird. Die nicht verbrauchte abströmende Luft enthält noch Sauerstoff, der ebenfalls nicht verbraucht wurde, und sie wird deshalb der frisch zuströmenden Luft wieder beigemischt. Für eine technische Anlage hat Mac Dougall nicht weniger als 500 Generatorgefäße vorgesehen, in denen die Einwirkung des Flamm-bogens auf die Luft stattfinden soll. Als Stromquelle, die auch bei der Anlage benutzt werden soll, hat Mac Dougall bei seinen Versuchen eine Wechselstrommaschine verwendet, die bei 50 Perioden und unter Verwendung eines Transformators einen Strom bis zu 7500 Volt liefert. Bei 5000 Volt wurde eine schöne und gleichmäßige Flamme erhalten, wenn die Elektroden 38 mm Abstand hatten. Der Abstand konnte bei 7500 Volt auf fast 50 mm erhöht werden, ohne daß die Stetigkeit der Flamme vermindert wurde. Die wissenschaftlichen Arbeiten für seine Verfahren führte Mac Dougall mit Howles zusammen aus. Die von ihnen erhaltene Ausbeute, nämlich 25 g Salpetersäure pro Pferdekraftstunde, wurde in dieser Zeitschrift bereits einmal kurz erwähnt⁴⁵⁾. Dieselbe enthält ungefähr die Hälfte ihrer Menge salpetrige Säure.

Wenn wir uns nun der vierten der von

⁴²⁾ D. R. P. 85 103.

⁴³⁾ Elektrotechn. Z. 26, 3, 5, 76.

⁴⁴⁾ Engl. Pat. 4643/1899; Österr. Pat. 2805; Schweiz. Pat. 20 092.

⁴⁵⁾ Diese Z. 1903, 1717.

Berthelot angegebenen Arten der elektrischen Entladung, nämlich der Elektrolyse, zuwenden, so ist es interessant zu erfahren, daß auch diese zum Zwecke der Gewinnung der Salpetersäure aus Luftstickstoff herangezogen wurde. Der hierzu dienende Apparat rührt von Cohn und Geisenberger her⁴⁶⁾. Er soll dazu dienen, die in einem Elektrolyten gelöste Luft der Elektrolyse zu unterwerfen, und besteht aus einer Reihe abgedichteter Behälter, die einen Druck von mehreren Kilogrammen aushalten, und die zur Aufnahme eines Elektrolyten, wie z. B. von Natronlauge oder von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser dienen. In den Behältern sind Elektroden angeordnet, die aus Eisenplatten bestehen, welche an der Unterseite wie eine Feile schwach gerillt, mit mehreren Öffnungen versehen und an den Rändern schwach nach abwärts gebogen sind. Senkrecht zur Ebene der Elektroden ist ein Konduktor angebracht. Die Elektroden sind so gelagert, daß das durch sie hindurchströmende Gas auf einem möglichst langen gewundenen Weg an die Oberfläche der Flüssigkeit gelangt. Sie sind in den Behältern voneinander isoliert. Die Behälter wiederum sind in Batterien angeordnet, wobei das Abflußrohr des einen mit dem Zuflußrohr des nächsten in Verbindung steht. Die Luft strömt durch Öffnungen in den Elektroden und durch die Flüssigkeit hindurch und wird hierbei der Elektrolyse unterworfen. Welche Resultate mit dieser eigenartigen Vorrichtung erzielt worden sind, ist nicht bekannt geworden.

Die erste Gesellschaft, die die fabrikmäßige Darstellung von Salpetersäure in großem Maßstabe aufnahm, war die Atmospheric Products Company zu Niagara Falls, über deren Arbeitsmethode in dieser Zeitschrift bereits früher einige Angaben gemacht worden sind⁴⁷⁾. In Ergänzung derselben sei bezüglich dieser Arbeitsmethode sowie der Gesellschaft selbst noch folgendes angegeben: Die Gründung erfolgte im Anfang des Jahres 1902 mit einem Kapital von einer Million Dollars. Der Präsident ist der auch an der bereits erwähnten Ampère-Electrochemical Company beteiligte Elektrochemiker Ch. S. Bradley; Elektrotechniker ist D. R. Lovejoy. Das Verfahren selbst ist durch eine Anzahl von Patenten geschützt⁴⁸⁾, deren Anmeldung meist bereits im Jahre 1901 stattgefunden hat. Die Fabrik wurde 1902 in

Betrieb gesetzt, jedoch wegen verschiedener Schwierigkeiten bald wieder geschlossen. Als Hauptschwierigkeit ist die zu betrachten, daß zur Bewegung der großen Trommeln, die während der Dauer des Prozesses rotieren, zuviel Kraft verbraucht wird. Außerdem scheint es auch, als ob die Luft nicht rasch genug aus dem Bereiche des Flammenbogens entfernt wurde, wodurch eine teilweise Zersetzung der gebildeten Produkte eintrat. Hierzu kommt noch, daß die Rücksicht auf den Apparat es gebietet, die Luft vor ihrem Eintritt in denselben sorgfältig zu trocknen, um Säurebildung und die daraus entstehende Korrosion der Metallteile zu vermindern. Es sollen also im Apparat lediglich Stickoxyde entstehen, die erst außerhalb desselben in Säure übergeführt werden. Zum weiteren Schutz ist die Innenseite des Apparates mit einem Überzuge von Asphaltfirnis versehen. Um die Ausbeute zu erhöhen, wurde eine Zeitlang mit einer Mischung von gleichen Teilen Sauerstoff und Stickstoff gearbeitet, die mit Hilfe von Lindemaschinen hergestellt wurde. Die Luft mußte in raschem Strome durch den Apparat hindurchgeführt werden, um die Bildung von mehr als 3% Stickoxyd zu verhindern und um die Temperatur innerhalb desselben nicht höher als auf 80° steigen zu lassen. Die praktische Ausübung des Verfahrens soll in der Weise stattfinden, daß die Säure in Lungetürmen mit Hilfe von Kalkmilch in salpetersaures Calcium übergeführt wird. Der Betrieb ist auch bis heute noch nicht im Großen aufgenommen worden, ob schon die Gesellschaft seinerzeit angab, daß sie unter Verwendung von 150 000 Pferdestärken beabsichtige, den ganzen Bedarf der Vereinigten Staaten an Salpetersäure zu decken.

In der Schweiz hat das „Initiativkomitee für die Herstellung von stickstoffhaltigen Produkten“ in Freiburg (Schweiz) eine größere Versuchsanlage errichtet, in der das Verfahren von Kowalski und Moscicki für den Großbetrieb ausgearbeitet wird. Das Verfahren beruht auf einer Beobachtung, die Kowalski bereits im Jahre 1899 machte, und die darin besteht, daß sich die Menge der Stickoxyddämpfe, die in der Luft durch elektrische Entladungen entstehen, sehr stark mit der steigenden Frequenz des verwendeten Wechselstroms vermehrt. Diese Beobachtung steht, wie hier gleich erwähnt sei, im Widerspruch mit einer v. Lepel angegebenen Tatsache, auf die wir bei Betrachtung der wissenschaftlichen Arbeiten noch zurückkommen werden, und der zufolge eine mäßige Frequenz für die Ausbeute besser

⁴⁶⁾ Schwed. Pat. 19 895.

⁴⁷⁾ Diese Z. 1903, 1716.

⁴⁸⁾ Engl. Pat. 8230/1901 14 781/1902.; Österr. Pat. 12 300; Schwed. Pat. 4571; Schweiz. Pat. 24 229; Elektrochem. Z. 10, 110, 11, 138.

sein soll. Es liegt hier einer der vielfachen Widersprüche vor, auf die wir bereits öfters hinzuweisen Gelegenheit hatten, und die vielleicht damit zu erklären sind, daß vollkommen übereinstimmende Versuchsbedingungen nirgends vorliegen, wie ja auch die Bedingungen, unter denen v. Lepel arbeitete, in der Tat von denen Kowalskis und Moscickis in mancher Hinsicht differierten. Es wird die Aufgabe der wissenschaftlichen Forschung sein, diese vielen in bezug auf die Salpetersäurebildung herrschenden Widersprüche aufzuklären. Über die Ursachen, warum eine höhere Frequenz die Ausbeute vermehren soll, scheinen sich die genannten Autoren nicht vollkommen klar zu sein; Kowalski gibt verschiedene Ursachen an, die sich dafür denken lassen⁴⁹⁾. So meint er, daß vielleicht die erhöhte Frequenz der Stromstärke die Ionisation der Gasmoleküle erleichtert; vielleicht aber hat auch der Bogen, der sich während der Entladung zwischen den beiden Elektroden bildet, bei höherer Frequenz einen geringeren Widerstand, als bei niedrigerer, und auch der Verlust von Joulescher Wärme ist möglicherweise kleiner. An der Tatsache selbst ist nach Angabe von Kowalski und Moscicki nicht zu zweifeln, und sie führen zur Bekräftigung derselben folgende Tatsachen an: MacDougall und Howles erzielten unter Verwendung eines Stromes von 0,2 Ampère zwischen zwei metallischen Elektroden pro Kilowattstunde eine Ausbeute von 33,6 g Salpetersäure, während die genannten Autoren mit demselben Strom und durch Steigerung seiner Frequenz auf 5000—6000 Perioden pro Sekunde 43,5 g Salpetersäure pro Kilowattstunde erhielten. Auch sie weisen in Übereinstimmung mit sämtlichen anderen Autoren darauf hin, daß Sauerstoffzufuhr die Ausbeute vermehrt. Mit Recht hat aber v. Lepel⁵⁰⁾ als erster die für die Technik so wichtige Frage aufgeworfen, die bisher ziemlich vernachlässigt worden zu sein scheint, wie stark eine derartige Sauerstoffzufuhr die Kosten vermehrt, und er ist, unter Zuerundelegung eines Preises von 10 Pf pro Liter Sauerstoff zu dem Ergebnis gekommen, dem man wohl beistimmen kann, daß sich dieser Weg wegen der damit verbundenen Kosten für die Technik jetzt noch nicht empfiehlt. Wie bekannt, sind ja gerade gegenwärtig, insbesondere in England, Versuche im Gange, nach dem Gastrennungs-

verfahren billigen Sauerstoff zu gewinnen, deren definitive Ausgestaltung eventuell in späterer Zeit eine Rückwirkung auf die Salpetersäuregewinnung auszuüben imstande sein dürfte. Vorerst aber dürfte es sich noch nicht empfehlen, bei vergleichenden Betrachtungen die Frage des einstigen Preises des Sauerstoffs in Erwägung zu ziehen. Die Stromverteilungsanlage, die aus der erwähnten Beobachtung Kowalskis hervorgegangen ist, und die zusammen mit einem Kondensator die Grundlage der Patente des Initiativkomitees bildet, ist so eingerichtet, daß jede der in einem Stromkreis angebrachten Entladestrecken einen Kondensator besitzt, der in Serie zu den Entladelektroden geschaltet ist. Es finden dann in jeder Abteilung elektrische Oszillationen statt, die im Verhältnis zu der Länge des Stromkreises stehen, der durch die Parallelschaltung der einzelnen Entladestrecken entsteht. Die Frequenz der Oszillationen wird durch die Kapazität zweier Kondensatoren begrenzt, die in diesem Stromkreis in Serie geschaltet sind, sowie durch die schwache Selbstinduktion eines solchen Stromkreises die an die Stelle der erheblichen Selbstinduktion des Generators oder Transformators tritt. Würde der Stromkreis keine Selbstinduktionsspule enthalten, so würde die Frequenz der Oszillationen infolge der schwachen Kapazität der beiden in Serie geschalteten Kondensatoren und des Mangels an Selbstinduktion eine für die Ausbeute ungünstige Höhe erreichen. Die günstigste Frequenz beträgt 6000—10 000 Wechsel in der Sekunde, und um sie nicht zu überschreiten, wird in jeder Abteilung eine kleine Selbstinduktionsspule angeordnet, die in Serie mit den Elektroden und dem Kondensator geschaltet ist. Wie man sieht, ist also die ganze Anordnung eine rein elektrotechnische, und irgend ein neuer chemischer Gesichtspunkt ist in ihr nicht enthalten. Bezüglich der Flammbögen, die durch diese Anordnung erzielt werden können, wird angegeben, daß die Ausbeute an Stickstoffverbindungen um so besser wird, je höher die Stromspannung ist, indem z. B. mit einer Stromspannung von 25 000 Volt ein Flammenbogen von 8 cm Bogenlänge und mit einer solchen von 75 000 Volt einer von 48 cm Bogenlänge erhalten wird. In der Anlage selbst wird eine Spannung von 50 000 Volt verwendet, die mittels eines von der Firma Brown, Boveri & Co. gelieferten Transformators erzielt wird, dessen Wirkungsgrad 97% beträgt. Als Elektroden gelangen Aluminiumelektroden zur Verwendung, die radial um eine Aluminiumachse angeordnet und gut isoliert

⁴⁹⁾ Amer. Pat. 754 147; Engl. Pat. 20 497/1903; Franz. Pat. 339 505; Schweiz. Pat. 26 993; Elektrochem. Z. **11**, 143; l'Electrochimie 1904, 152.

⁵⁰⁾ v. Lepel, loc. cit., S. 34.

sind. Ihnen stehen die Gegenelektroden gegenüber, die ebenfalls isoliert sind. Die Art der Stromzuführung zu diesen Elektroden ist die bereits angegebene.

Außer über das Verfahren des Initiativkomitees sind in neuerer Zeit über ein weiteres Verfahren nähere Tatsachen bekannt geworden, das gegenwärtig in einer in Norwegen befindlichen Versuchsanlage erprobt wird. Dasselbe rührt von Prof. Birkeland und S. Eyde in Christiania her. Während Kowalski und Moscicki den Lichtbogen durch Erhöhung der Frequenz des Stromes zu beeinflussen suchen, suchen dies Birkeland und Eyde dadurch zu erreichen, daß sie die bekannte Einwirkung des Magneten auf denselben heranziehen. Bekanntlich wird ein Lichtbogen, den man einem Elektromagneten gegenüberstellt, in einer zur Richtung der magnetischen Kraftlinie senkrechten Ebene abgelenkt. Der Lichtbogen wird hierdurch verlängert, wobei die Stromstärke sinkt, und der Spannungsabfall geringer wird, bis endlich der Lichtbogen abreißt, worauf sich, wenn die Spannung zwischen den Elektroden entsprechend hoch gestiegen ist, wieder ein neuer Lichtbogen bildet. Da dieser einen geringeren Widerstand besitzt, als der erste, so erlischt dieser, und der zweite Bogen wandert nunmehr nach außen. Es findet also ein ununterbrochenes Abreißen, Neuentstehen, Verlängern und abermaliges Abreißen der Lichtbogen statt. Durch Verwendung von Wechselstrom zur Erregung des Feldes und von Gleichstrom zur Erregung des Lichtbogens oder umgekehrt findet die Ablenkung resp. Verlängerung bald nach der einen, bald nach der anderen Richtung hin statt. Diese Art der Behandlung des Lichtbogens findet nun in der Birkeland- und Eydeschen Anlage im Reaktionsraum eines elektrischen Ofens Anwendung. Die Luft wird durch besondere Kanäle zentral in die Elektrodenkammer des Ofens eingeführt, sie strömt durch den vom Magneten beeinflussten Lichtbogen hindurch, wobei sich die Stickoxyde bilden, und zieht dann mit diesen gemischt durch besondere an der Ofenperipherie gelegene Kanäle wieder ab in die Kondensationsvorrichtungen. Die Versuchsofen arbeiten mit Energiemengen von 75–200 und von 500 Kilowatt. Sie werden mit Wechselstrom von 5000 Volt und von 50 Perioden gespeist. Die Elektroden sind aus Kupfer oder Eisen hergestellt, reichlich bemessen und für künstliche Kühlung durch Wasser oder Luft eingerichtet. Über das Ofenmaterial ist nichts bekannt. Edström, ein Mitarbeiter Birkelands,

gab die Ausbeute an Salpetersäure bei Verwendung großer Öfen zu 900 kg pro Kilowattjahr an, wobei allerdings nur die dem Lichtbogen zugeführte Energie in Rechnung gesetzt ist. Der Gesamtverbrauch an Energie beläuft sich nach Edströms Angabe höher. Über die Höhe selbst hat er jedoch keinerlei Angaben gemacht, und es ist deshalb über sie auch nichts weiter bekannt geworden⁵¹). Die Luft, die den Ofen verläßt, enthält 2–3% NO, das in besonderen Kamern in NO₂ übergeführt wird, worauf es in Absorptionstürme gelangt, in denen Wasser und Sodalösung zirkulieren. Auch Birkeland und Eyde scheinen eine reichlich mit salpetriger Säure vermischte Salpetersäure zu erhalten, wenigstens läßt der Umstand, daß sie unter ihren Patenten⁵²) auch ein besonderes auf die Überführung von salpetriger Säure in Salpetersäure entnommen haben, darauf schließen. Nun wurde bereits einmal in dieser Zeitschrift⁵³) sehr richtig darauf hingewiesen, daß Säure, die namhafte Mengen salpetriger Säure enthält, für die Sprengstoffindustrie ohne Wert ist, und daß die Frage entsteht, ob die Überführung derselben in Salpetersäure nicht den Nutzen der ganzen elektrochemischen Bereitung verschlingt. Es ist deshalb für eine Beurteilung des Birkeland-Eydeschen Verfahrens u. a. auch nötig zu wissen, wie hoch sich die Kosten der Überführung der salpetrigen Säure in Salpetersäure auf Grund der eben zitierten Patente stellen. Der hohe Gehalt an salpetriger Säure, der fast stets zwischen 50 bis 55% beträgt, muß als ein Mangel der meisten bis jetzt bekannt gewordenen Verfahren betrachtet werden.

In Anbetracht dieses Umstands sei hier noch eingeschaltet, daß auch die Darstellung von salpetriger Säure auf elektrischem Wege bereits versucht und in der Tat mit Erfolg durchgeführt worden ist. Helbig⁵⁴) erhielt dieselbe, indem er einen elektrischen Strom durch flüssige Luft leitete. Die Spannung dieses durch einen Ruhmkorff erzeugten Sekundärstroms, dessen Unterbrechungen durch einen Wehnelt'schen Unterbrecher herbeigeführt wurden, betrug 3000–4000 Volt. Bei weiterer Ausgestal-

⁵¹) Electrochemical Industry 2, 400; Elektrochemische Z. 1904, 1043.

⁵²) Engl. Pat. 20003/1904; Franz. Pat. 335692; Norwegische Patente: 12 879, 12 961, 12 989, 13 240, 13 280, 13 281, 13 415, 13 507, 13 705, 13 738, 13 753, 17 302, 17 352, 17 839; Schweiz. Pat. 29 711; Chem. Ztg. 1904, 997; Elektrochem. Z. 11, 143; Elektrotechn. Z. 1904, 1043.

⁵³) Diese Z. 1904, 1717.

⁵⁴) Chem.-Ztg. Rep. 1903, 262; Jahrbuch f. Elektrochemie 10, 578.

tung des Verfahrens wurde ein Wechselstrom von 42 Perioden, 8—9 Ampère und einer Elektrodenspannung von etwa 100 Volt verwendet. Es entstand so das Anhydrid der salpetrigen Säure, ein schwach himmelblaues, bei -110° schmelzendes Pulver. Eine wissenschaftlich jedenfalls sehr interessante Synthese!

Ein weiteres neueres Verfahren ist das von Werner⁵⁵⁾, das darauf beruht, daß gegen eine zwischen Elektroden stattfindende elektrische Entladung, und zwar am besten eine Flammenentladung komprimierte Luft derartig strömen gelassen wird, daß sie die Entladung der Länge nach durchstreicht und sich in dem Momente, wo sie mit ihr in Berührung kommt, ausdehnt. Näheres über die technischen Erfolge des Verfahrens ist bisher nicht bekannt geworden. Das gleiche gilt von dem Verfahren von Mitchell⁵⁶⁾, das darauf beruht, daß eine Pumpe komprimierte Luft in eine Flammenentladung pumpt und zwar in der Weise, daß Flamme und Pumpe synchron arbeiten. Während des Saughubs des Pumpenkolbens verlischt infolge einer automatischen Einrichtung die Flamme, während sie in dem Momente wieder erscheint, in dem der Pumpenkolben eine Druckwirkung ausübt und Luft in die Flamme bläst. Auf diese Weise soll vermieden werden, daß für die Unterhaltung der Flamme Energie verbraucht wird, während die Luftzufuhr aussetzt. Da es mit sehr einfachen Mitteln gelingt, die letztere kontinuierlich zu gestalten, so dürfte dem Verfahren eine praktische Bedeutung wohl nicht zukommen.

Wir haben bereits darauf hingewiesen, daß es wissenschaftlich noch nicht einwandfrei ergründet ist, ob bei der Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff unter der Einwirkung elektrischer Entladungen eine elektrische oder eine rein thermische Einwirkung oder ein Gemisch beider vorliegt. Während, wie die folgende kurze Übersicht über die wissenschaftlichen Arbeiten auf diesem Gebiete zeigt, Muthmann und Hofer einen rein thermischen Prozeß annahmen, führt v. Lepel verschiedene Tatsachen an, die für einen gewissen Einfluß der Elektrizität zu sprechen scheinen. Für die rein thermische Wirkung scheint auch ein Versuch zu sprechen, den bereits Bunsen im Jahre 1857 angab⁵⁷⁾, und bei dem bei der Verpuffung eines Gemenges von Luft und Knall-

gas im Eudiometerrohr Salpetersäure erhalten wurde. Diese Wahrnehmung wurde später von anderer Seite bestätigt⁵⁸⁾. Auf einer rein thermischen Wirkung beruhen auch zwei Verfahren, die Pauling angegeben hat, und von denen das eine⁵⁹⁾ darin besteht, daß ein Gemisch von Luft und Wasserdampf oder von Luft und Wassergas auf so hohe Temperatur erhitzt wird, daß Dissoziation des Wasserdampfs und gleichzeitig Bildung von Stickstoffoxyd eintritt. Das andere Verfahren⁶⁰⁾ besteht darin, daß das Stickstoff-Sauerstoffgemisch in einem Raume hoch erhitzt wird, der von Regeneratoren umgeben ist, wodurch die der Bildung von Stickstoffdioxid resp. Salpetersäure hinderlichen Wärmeverluste vermieden werden.

Es erübrigt sich nun noch, einiger Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure zu gedenken, die zwar keine direkte Überführung des Luftstickstoffs in diese bezwecken, die aber die Möglichkeit an die Hand geben, andere aus Luftstickstoff erhaltene Stoffe, in erster Linie Ammoniak, in Salpetersäure überzuführen. Bereits Kuhlmann⁶¹⁾ hat gefunden, daß ein Gemenge von Ammoniak und Luft beim Durchleiten durch ein Rohr, in dem sich Platinschwamm befindet, Salpetersäure und Untersalpetersäure liefert, wenn der Platinschwamm bis zu 308° erhitzt wird. Ebenso wirken fein verteiltes Kupfer und Nickel. Auf einem ähnlichen Wege ist es Ostwald⁶²⁾ gelungen, Ammoniak in Salpetersäure überzuführen, indem er die Bedingungen genau ermittelte, unter denen Kontaksubstanzen, wie Platin, Iridium, Rhodium oder Palladium oder gewisse Metalloxyde, wie Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd, Ferrioxyd, Silberoxyd usw. usw. gute Resulte ergeben. Es hat sich hierbei gezeigt, daß kompaktes Metall oder z. T. mit Schwamm bedecktes Platin bessere Resultate ergeben, als die Verwendung von Platinschwamm allein. Die wirtschaftliche Bedeutung des Verfahrens erörtert Thiele⁶³⁾.

Auch Marston⁶⁴⁾ schlägt ein ähnliches Verfahren ein, um Stickoxyde zu erhalten. Er leitet Luft und Wasserstoff oder Luft und gasförmige oder andere Verbindungen von Stickstoff oder Wasserstoff durch

⁵⁸⁾ Mathem. u. Naturwiss. Berichte aus Ungarn, 1, 13.

⁵⁹⁾ Engl. Pat. 21 828/1902.

⁶⁰⁾ Engl. Pat. 18 427/1902.

⁶¹⁾ Ann. Chem. 29, 272 und 39, 319.

⁶²⁾ Engl. Pat. 698/1902; Franz. Pat. 317 544; Schweiz. Pat. 25 881.

⁶³⁾ Die moderne Salpeterfrage, Tübingen 1904.

⁶⁴⁾ Engl. Pat. 19 074/1900.

⁵⁵⁾ Amer. Pat. 777 987, 777 988, 777 989.

⁵⁶⁾ Amer. Pat. 773 407.

⁵⁷⁾ Bunsen, Gasometr. Methoden, Braunschweig 1857, S. 63.

Röhren oder Retorten, die auf hohe Temperaturen erhitzte oxydierbare Substanzen enthalten.

Die wissenschaftlichen Arbeiten, die sich bisher mit der Frage der Bildung der Salpetersäure unter dem Einflusse elektrischer Entladungen beschäftigten, haben, wie wir bereits des öfteren hervorhoben, diese Frage noch nicht vollständig zu klären vermocht, und es finden sich zwischen den Angaben der einzelnen Autoren Widersprüche von z. T. sehr tiefer Natur. Trotz der Einfachheit der chemischen Reaktion, die dem Vorgang, der sich in den einzelnen Teilen der Flamme und in ihrer Umgebung abspielt, zugrunde liegt, darf dies nicht Wunder nehmen, denn es kommt hierbei noch eine Anzahl von Umständen in Betracht, die wesentlich mitbestimmend auf die Reaktion und auf die Ausbeute selbst sind, und deren Aufklärung noch nicht gelungen ist. So haben wir, um nur ein Beispiel anzuführen, noch kein absolut zuverlässiges Mittel, um so hohe Temperaturen, wie sie in der elektrischen Flammenentladung vorliegen, mit Sicherheit zu messen, und doch unterliegt es wohl keinem Zweifel, daß gerade der Temperatur des Flammhogens, die ja sicher bei den verschiedenen Versuchen nicht immer dieselbe gewesen sein wird, eine wesentliche Rolle zukommt. Wie weit gerade die Angaben über die Temperatur des Lichtbogens auseinandergehen, dafür nur einige Beispiele. Dewar⁶⁵⁾ gibt dieselbe mit Hilfe von Messungen der Wärmestrahlung, die auf eine Thermosäule fällt, auf etwa 6000° an; Crova⁶⁶⁾ findet unter Benutzung des Strahlungsgesetzes und durch eine ähnliche Formel, wie sie Becquerel bereits 1863 aufstellte, eine Temperatur von 3060°. Moissan⁶⁷⁾ schätzt die Temperatur des Lichtbogens auf 3500–4000° und kommt damit den spektroskopisch gefundenen Zahlen von Lummer und Pringsheim⁶⁸⁾ am nächsten, die 3480–3930° finden. Muthmann und Hofer finden auf Grund der von ihnen nach Le Chatelier durch Kohlensäurezerfall bestimmten Dissoziationswerte eine Temperatur, von der sie angeben, daß sie jedenfalls über 1800° liegt, wobei sie aber selbst darauf aufmerksam machen, daß sie vielleicht um mehrere 100° höher liegen kann. Ähnlich, wie mit der Temperatur, ist es mit der Unterbre-

chungszahl. Zu den wissenschaftlichen Versuchen wird vielfach der Wehneltunterbrecher benutzt, dessen Unterbrechungszahl innerhalb ziemlich weiter Grenzen variiert werden kann, ohne daß es bisher gelungen wäre, eine wirklich zufriedenstellende Methode zu finden, um Zahl und begleitende Nebenumstände der Unterbrechung genau zu bestimmen. Es sind eine ganze Anzahl von Methoden hierfür angegeben worden, von denen nur die von West, Simon, Wehnelt, Federigo und Bacceti angeführt seien, die z. T. auf der Verwendung der Photographie beruhen, sowie die Methode von Ruhmer⁶⁹⁾, die bequemer ist als die vorgenannten. Ein erschöpfendes Bild der Haupt- und Nebenvorgänge bei der Unterbrechung, wie sie für die Zwecke der Erforschung der Stickstoffoxydation wünschenswert ist, dürfte aber keine dieser Methoden geben. Auch die Vorgänge im Funkeninduktor, die Wirkungen der Selbstinduktion in ihm, die Bestimmung seines Transformationskoeffizienten usw. sind Umstände, die für die Wirkung sicherlich wesentlich in Betracht kommen, deren Bestimmung aber entweder nicht genau vorgenommen wurde oder nicht genau vorgenommen werden konnte, da die Methoden, wie z. B. bezüglich der Bestimmung der Selbstinduktion, noch nicht genügend durchgeführt sind. Wir könnten diese Beispiele noch um eine ganze Anzahl vermehren, aber sie mögen genügen, um zu erklären, warum gerade unter den Forschungen über die Stickstoffoxydation so viele Widersprüche vorkommen. Die Arbeiten von Rasch, Muthmann und Hofer und v. Lepel wurden in dieser Zeitschrift⁷⁰⁾ sowie in den vorstehenden Ausführungen bereits mehrfach kurz gestreift, und es hat sich gezeigt, daß in denselben ebenfalls so manche Widersprüche auftreten. Als allgemein gültige, von Muthmann und Hofer sowohl, wie von v. Lepel bestätigte Regeln können die folgenden angeführt werden, die v. Lepel⁷¹⁾ zusammenstellt: kürzeste Zeitdauer der Flammenwirkung auf die Luft; Ableitung der Stickoxyde aus dem Flammenbereich in Absorptionstürme; sorgfältigste Regulierung des Luftstromes (dem Gleichgewicht entsprechend); kurze Flammenstrecken und feuchte Luft. Daß die Zufuhr von Sauerstoff begünstigend wirkt, haben wir bereits erwähnt, ebenso, daß sie vorerst noch als zu

⁶⁵⁾ Proc. royal Soc. **30**, 85.

⁶⁶⁾ Ann. Chim. **5**, 19, 472.

⁶⁷⁾ Moissan, Der elektrische Ofen, Deutsch von Dr. Th. Zettel, Berlin 1897.

⁶⁸⁾ Verh. der physik. Gesellschaft 1899, 230.

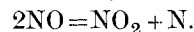
⁶⁹⁾ Elektrotechn. Z. **40**, 824, (1900).

⁷⁰⁾ Diese Z. 1904, 1704.

⁷¹⁾ v. Lepel, Die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs, Greifswald 1903; Elektrochem. Z. **10**, 282.

teuer erscheinen muß. Im Gegensatz zu den von Muthmann und Hofer und v. Lepel gewonnenen Resultaten stehen die Angaben, die Fichter über seine Versuche macht⁷²⁾. Er findet zunächst, daß der Feuchtigkeitsgehalt der Luft auf die Ausbeute ohne Einfluß ist. Ebenso befindet er sich mit seiner Angabe, daß die Ausbeute mit der Länge der Aureole steigt, mit den beiden genannten Autoren im Widerspruch, dagegen in Übereinstimmung mit Kowalski, Moscicki und Birke-land. Auf den Widerspruch zwischen den Angaben von Kowalski und Moscicki und denen von v. Lepel bezüglich der Frequenz haben wir bereits hingewiesen. Bezüglich des Einflusses von Ozon sind die Meinungen geteilt, und auch wenn man die Arbeiten ein und desselben Autors miteinander vergleicht, so kommt man auf mannigfache Widersprüche, auf die alle einzugehen hier zu weit führen würde. v. Lepel hat das Befeuchten der Kathode mit gewissen Metallsalzlösungen als vorteilhaft gefunden, eine Angabe, die mit einer bereits von Gebrüder Siemens & Co.⁷³⁾ angeführten Tatsache übereinstimmt. Die Arbeiten des erstgenannten Autors über rotierende Elektroden können als abgeschlossen noch nicht betrachtet werden, und es ist zu erwarten, daß sie bei ihrer Weiterführung noch so manches wünschenswerte Resultat ergeben. Auch der von Raschig⁷⁴⁾ ausgesprochenen Behauptung, daß Stickoxyd mit reinem Sauerstoff anders als mit dem in der atmosphärischen Luft mit dem vierfachen Volumen Stickstoff verdünnten Sauerstoff reagiere, wird von Lunge und Berl⁷⁵⁾ widersprochen, und gerade über diesen Punkt wäre sicherlich Klarheit sehr wünschenswert, da er unzweifelhaft für den definitiven Gehalt der erzeugten Salpetersäure an salpetriger Säure wesentlich mitbestimmend wirkt. Brode⁷⁶⁾ sucht durch eine Reihe von Arbeiten die Vorgänge der Stickstoffoxydation in der elektrischen Hochspannungsflamme aufzuklären und hat hierbei als Elektrodenmaterial außer Platin und Iridium auch Nernstkörper verwendet. Er fand hierbei, daß die sich einstellenden Stickoxydkonzentrationen vom Elektrodenmaterial abhängig sind, und daß sie allgemein — besonders stark beim Platin — mit Vergrößerung der Elektroden-

entfernung fielen. Für den heißesten Teil der Flamme nimmt er eine Temperatur an, die weitaus über 3000° liegt, und er glaubt schließen zu dürfen, daß sich hier auch die Bildung des Stickstoffoxyds vollzieht. Auch die Bildung von Ozon in diesem Teil der Flamme nimmt er an, dessen Zersetzung in dem darüber befindlichen dunkleren Flamenteil ihm wahrscheinlich erscheint. Crookes⁷⁷⁾ stellt ebenfalls Versuche zur Aufklärung der Bildung von Salpetersäure an, bei denen er jedoch nicht die Einwirkung der Flamme, sondern die der Funken untersucht, ohne zu Resultaten zu kommen, die von denen der Flammenreaktionen wesentlich verschieden sind. Volney⁷⁸⁾ stellte den Einfluß der Zeit auf die Bildung von NO₂ aus NO fest. Es wurde hierbei bei 15 mm Elektrodenentfernung ein Primärstrom von 8 Ampère und 8 Volt in einem Reaktionsraum von 1 Liter Inhalt durch Stickoxyd gesandt. Es bildete sich hierbei NO₂ nach der Gleichung:



Dieselbe elektrische Energie vermag in fünf Minuten 2,73%, in 10 Minuten 3,3% und in 20 Minuten 3,58% NO in NO₂ und N zu verwandeln. Auf Grund seiner Versuche kommt er zu der Ansicht, daß die Ausbeute durch Änderung in der Konstruktion der Apparate verbessert werden kann. Er glaubt jedoch nicht, daß in einem geschlossenen Raume jemals praktisch verwertbare Resultate zur Erzeugung von Salpetersäure gewonnen werden können.

Wenn wir den heutigen Stand der Frage der Luftstickstoffverwertung überblicken, so ist zunächst die erfreuliche Tatsache zu konstatieren, daß man der Erschöpfung der Salpeterlager in Chile mit Ruhe entgegensehen kann, da es der Technik im Verlauf eines verhältnismäßig sehr kurzen Zeitraums gelungen ist, eine genügende Anzahl von Methoden zu finden, die uns in den Stand setzen, den Stickstoffbedarf des Kulturbodens auf künstlichem Wege zu decken. Der größte Nachteil, unter dem die Methoden der Salpetersäuredarstellung leiden, ist der eines großen Energieverbrauchs, und infolgedessen ist heute noch die ganze Frage in erster Linie eine Frage des Elektrizitätspreises. In wie weit die weitere wissenschaftliche Erforschung der Materie hier Wandel schaffen wird, läßt sich heute noch nicht absehen, ebensowenig, wie noch verschiedene andere Umstände, auf die wir in vorstehenden Aus-

⁷²⁾ Diese Z. 1904, 1181.

⁷³⁾ D. R. P. 137 507.

⁷⁴⁾ Liebig's Ann. 249, 185; diese Z. 17, 1782, 1784, (1904).

⁷⁵⁾ Chem.-Ztg. 1904, 103, 1243.

⁷⁶⁾ Chem.-Ztg. 1905, I, 8.

⁷⁷⁾ Electrical World 33, 319.

⁷⁸⁾ Transactions Electrochem. Soc. 3, 285.

fürhungen bereits hingewiesen haben. Allerdings wird eifrig an der weiteren Vervollkommnung der einzelnen Methoden und an der weiteren Ausgestaltung dieses so wichtigen und aussichtsvollen Problems gearbeitet, und es ist wohl kaum daran zu zweifeln, daß uns die nächsten Jahre noch weitere Fortschritte bringen werden. Ist doch das, was bis heute erreicht wurde, sicherlich nur als das Anfangsstadium einer weiteren großen technischen Entwicklung zu betrachten.

Über die Zersetzungstemperatur des amerikanischen Kolophoniums.

Von Dr. C. SCHWALBE.

(Eingeg. d. 26./10. 1905.)

(Vorläufige Mitteilung.)

Tschirch und Studer¹⁾ haben in einer Untersuchung des amerikanischen Kolophoniums als Hauptbestandteil 83,6% ein Gemenge dreier isomerer Abietinsäuren erkannt. Außerdem wurden gefunden: 5–6% Resen, das die Autoren als braune, zähe Masse beschreiben, 0,4–0,7% ätherisches Öl und 0,1% Unreinigkeiten. Die Destillation des Harzes im Vakuum aus einem Eisenrohr ergab eine hellgelbe kolophonartige Masse, aus der sich Abietinsäure durch Kristallisation aus Ätheralkohol in kleiner Menge gewinnen ließ. Aus Glasgefäßen konnte das Kolophonium nicht destilliert werden.

Dagegen gelang es Easterfield und Bagley²⁾, Kolophonium aus Glasgefäßen bei einem Druck von 31 mm Quecksilber und einer Temperatur von 270–290° zum größten Teil unzersetzt zu destillieren. Stieg der Druck auf über 100 mm, so war eine weitergehende Zersetzung nicht zu vermeiden. Besondere Beschleunigung erfuhr diese, wenn anstatt aus einem Glaskolben aus einer Eisenretorte destilliert wurde. Der feste Anteil des Destillates erwies sich als ziemlich reine Abietinsäure; der flüssige Destillatanteil ließ sich als ein flüssiger Kohlenwasserstoff „Abieten“, $C_{18}H_{28}$, von 340–345° bei 760 mm Druck siedend charakterisieren. Die Zersetzung besteht also in einer Kohlendioxydabspaltung aus der Abietinsäure, dem wesentlichen Bestandteil des Harzes. Erhitzt man nach Easterfield und Bagley Abietinsäure mit Jodwasserstoff, so entsteht ebenfalls Kohlendioxyd. Ein mögliches Vorhandensein von Hydroxylgruppen an Stelle einer Carboxylgruppe in der Abietinsäure, wie es Tschirch und Studer³⁾ in Betracht gezogen haben, ist nach dem Befund von Easterfield und Bagley höchst unwahrscheinlich.

Im Hinblick auf die Bedeutung des amerikanischen Kolophoniums als Leimungsmittel für die Papierindustrie schien es mir von Wert, der inter-

essanten Beobachtung von Easterfield und Bagley nachzugehen und die Erhitzung des Kolophoniums unter Bedingungen zu studieren, wie sie sowohl bei der Fabrikation wie bei der Verwendung des Harzes vorkommen könnten. Bei der Herstellung des Kolophoniums wird das rohe Fichtenharz mit Wasserdampf destilliert, bis Terpeninöl nicht mehr übergeht. Die rückbleibende Harzmasse wird darauf durch Schmelzen vom anhängenden Wasser befreit. Wird diese Entwässerung über freiem Feuer vorgenommen, so ist eine Überhitzung weit über den Schmelzpunkt des Harzes — die Angaben über die Schmelztemperatur schwanken zwischen 50–70° und 85–130° — kaum zu vermeiden. Aber auch bei dem Entwässern des Harzes durch indirekten Dampf können je nach der Spannung des Heizdampfes Temperaturen von 120–150° in Betracht kommen. Das gleiche gilt von dem Schmelzen des Harzes behufs Bereitung von Harzleim.

Ich habe daher amerikanisches Kolophonium in einem Glaskolben in einem Strom kohlendioxydfreier Luft allmählich auf 160° erhitzt. Bei einer Badtemperatur (Ölbad) von ca. 150° und einer Innentemperatur von 135° stiegen aus dem geschmolzenen Harz Gasblasen auf. Ließ man den aus dem Kolben tretenden Luftstrom durch Barytwasser streichen, so trat kräftige Kohlendioxydreaktion, Fällung von Baryumcarbonat, ein. Setzte man dem Kolbeninhalt vor der Erhitzung Eisenfeilspäne zu, so ließ sich die Gasentwicklung schon bei ca. 140° Badtemperatur und 120° Innentemperatur konstatieren. Amerikanisches Kolophonium bzw. Abietinsäure als wesentlicher Bestandteil spalten also schon bei einer Temperatur von 120–130° unter Atmosphärendruck Kohlendioxyd ab, eine für die Zersetzung einer Carbonensäure auffällig niedrige Temperatur. Die Abspaltung von Kohlendioxyd muß vor allem den Schmelzpunkt des Harzes beeinflussen, da das Zersetzungsprodukt Abieten nach Easterfield und Bagley flüssig ist, desgleichen muß die Verseifungszahl eine Änderung erfahren, wenn Kolophoniumharz auf die Zersetzungstemperatur erhitzt wird. An einem größeren Material verschiedener Harzsorten soll festgestellt werden, ob und in welchem Maße die Verschiedenheit der Harzsorten durch den verschiedenen Gehalt an Abieten in Folgen längeren oder kürzeren Erhitzens bei der Herstellung bedingt wird.

Darmstadt, den 14. Oktober 1905.

Über Obst und Obstverwertung.

Von Dr. H. RÜHLE-Stettin.

(Eingeg. d. 4./10. 1905.)

Die Überzeugung von der Wichtigkeit, welche eine sachgemäße Verwertung des Obstes sowohl im Hinblick auf den Nationalwohlstand wie nicht minder für die Gesundheit und Wohlfahrt des Einzelnen und der Gesamtheit besitzt, ist noch nicht so weit verbreitet, daß es überflüssig erscheinen könnte, an dieser Stelle einen Überblick über den derzeitigen Stand der heimischen Obstverwertung zu geben, wobei Gelegenheit genommen werden soll,

¹⁾ Vgl. die Dissertation von Studer, Bern 1903; Archiv d. Pharm. **241**, 495–522 (1903).

²⁾ Journ. Soc. Chem. **85**, 1239–1249 (1904).

³⁾ Studer, Dissertation, S. 103.