

nesiumreiche Lauge. Die Bildung der Sylvinit- und Sylvinitlager ist wohl zum größten Teil auf derartige sekundäre Einwirkungen zurückzuführen. Auch andere Salze sind durch solche sekundäre Wirkungen entstanden. Von besonderem Interesse ist noch das Hart-

iumsalzen ziehen kann, ist hier nicht der Ort weiter einzugehen.

Meine Herren! Wenn man bedenkt, welche Fülle von Tatsachen und Summe von Arbeit in diesen Untersuchungen enthalten ist, und wie andererseits die Resultate sich

Beständigkeitsgrenzen d. Salze f. d. verschiedenen Temp. in Berührung mit gesättigten Lösungen bei gleichzeitiger Sättigung derselben an NaCl.

1. Steinsalz NaCl
2. Glaserit (Na, K) SO<sub>4</sub>, Na:K = 1:2
3. Sylvinit KCl
4. Carnallit KMgCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O
5. Bischofite MgCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O
6. Astrakanit Na<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O
7. Magnesiumsulfathexahydrat MgSO<sub>4</sub> · 6 H<sub>2</sub>O
8. Thenardit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
9. Glaubersalz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O
10. Kieserit MgSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O
11. Leonit Mg(K1,5; Na0,5)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O
12. Schönit K<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O
13. Reichardtit MgSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O
14. Langbeinit K<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>
15. Loewite Mg<sub>2</sub>Na<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O
16. Vanthoffit MgNa<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>
17. Kainit KCl · MgSO<sub>4</sub> · 3 H<sub>2</sub>O

Temperatur

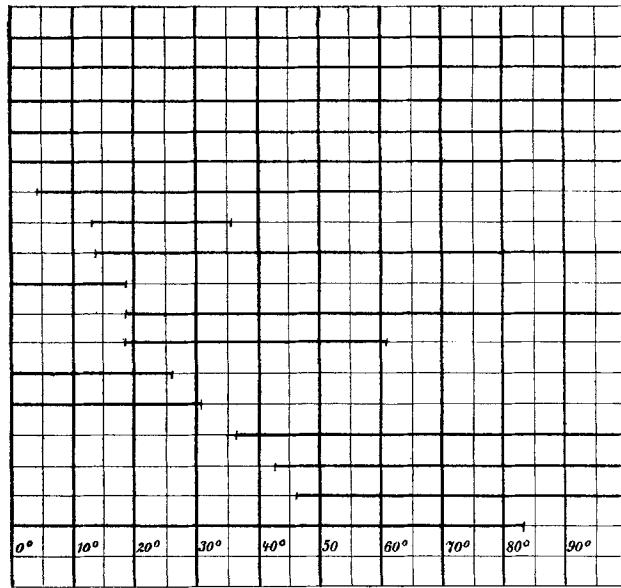


Fig. VIII.

salz. Dasselbe ist ein Gemisch von Kieserit, Chlorkalium und Kochsalz. Als primäre Ausscheidung würde dasselbe erst bei Temperaturen über 73° möglich sein. Wie man in der Figur V ersieht, sind die Gebiete des Kieserits und Sylvins durch das Kainitfeld bei 25° von einander getrennt, und erst oberhalb 73° kommen dieselben, wie die Untersuchungen gezeigt haben, zur Berührung. Diese hohe Temperatur bei Entstehung des Hartsalzes anzunehmen, ist immerhin unwahrscheinlich, und man stellt sich daher das Entstehen des Hartsalzes derartig vor, daß auf ein Gemenge von Kieserit und Carnallit kurze Zeit Wasser eingewirkt hat, wodurch sich die Mischung von Kieserit und Sylvinit gebildet hat. Bei längerer Zeit der Einwirkung unterhalb 73° würde auch hierbei Kainit entstehen müssen, und für letzteren ist dieses auch in den meisten Fällen als die Entstehungsursache anzusehen. Wie man an diesem Beispiel erkennt, spielen also auch Verzögungen und damit die Zeit beim Auftreten gewisser Salzkombinationen, welche sich bei längerer Einwirkung nicht bilden würden, eine Rolle bei Bildung der Mineralien. Auf die vielen anderen Schlußfolgerungen, welche man aus diesen Untersuchungen, besonders auch in bezug auf die Verarbeitung von Ka-

durch das Modell in eleganter Einfachheit darstellen lassen, so muß man dem Schöpfer aller dieser Untersuchungen, dem Professor van't Hoff, seine aufrichtige Bewunderung darbringen.

### Die Gewinnung der Salpetersäure aus Luft.

Vortrag gehalten am 3.12. 1905 vor dem Bezirksverein Sachsen-Anhalt.

Von MAX BODENSTEIN-Leipzig.  
(Eingeg. den 5.12. 1905.)

M. H.! Als vor kurzem von Herrn Prof. Precht an mich die ehrenvolle Aufforderung erging, heute vor Ihnen einen Vortrag zu halten, schlug ich als Thema vor die Gewinnung der Salpetersäure aus Luft, in der Annahme, damit einerseits einen Gegenstand gewählt zu haben, der ein schon heute sehr erhebliches praktisches Interesse besitzt, das sicherlich in der nächsten Zukunft noch stark sich steigern wird, wie auch andererseits ein Beispiel, das in hervorragendem Maße geeignet ist, die Anwendbarkeit der physikalisch-chemischen Gesetze auf solche technische Prozesse zu illustrieren. Nun stellte sich allerdings bald heraus, daß das gleiche Thema

in einem Aufsatze von Herrn Neuburger ebenfalls sehr ausführlich behandelt worden war, der sich druckfertig in den Händen der Redaktion dieser Zeitschrift befand, so daß die Gefahr nahe lag, ich würde Ihnen heute Dinge bringen, die Sie eben in der Vereinszeitschrift würden gelesen haben. Herr Prof. Rassow ließ mich in diesen Aufsatze<sup>1)</sup> Einsicht nehmen, und dadurch wurden unsere Bedenken zerstreut: Herr Neuburger hat zwar eine sehr gründliche Zusammenstellung der verschiedenen in Betracht kommenden Verfahren und Untersuchungen gebracht, aber die wissenschaftlichen Grundlagen nur in untergeordneter Weise behandelt, und da ich Ihnen gerade diese, als meinem Arbeitsgebiet angehörig, vorlegen wollte, so hoffte ich und hoffe noch heute, daß ich nicht mit Herrn Neuburger kollidieren werde, sondern daß meine Ausführungen vielleicht in mancher Hinsicht als Fortführung und Ergänzung zu seinem Aufsatze dienen können.

Über die unseren Betrachtungen zugrunde liegenden praktischen, oder wenn man das heute schon sagen darf, technischen Grundlagen kann ich mich daher sehr kurz fassen, indem ich einfach auf diesen Aufsatze verweise<sup>2)</sup>, und nur eins muß ich betonen: Der Prozeß zerfällt in zwei Teile, die Herstellung nitroser Gase im Bogen und ihre Aufarbeitung zu Salpetersäure oder Nitraten; ich will nur den ersten behandeln, über den letzteren, wie es scheint heute technisch heikleren, liegen kaum irgend welche nennenswerten Publikationen vor. Auch hinsichtlich der wissenschaftlichen Seite der Angelegenheit kann ich an Herrn Neuburgers Abhandlung anknüpfen, allerdings in andeerer Weise: ich kann mich mit der dort vertretenen Ansicht nicht einverstanden erklären, daß in den einschlägigen Untersuchungen so viele und so tiefgehende Widersprüche vorhanden 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“. Diese Frage — und das ist in wissenschaftlicher Hinsicht nicht eine sondern die Hauptfrage — ist eindeutig entschieden durch die Arbeiten von Muthmann und Hofer<sup>3)</sup>, von

<sup>1)</sup> Inzwischen erschienen. Diese Z. 18, 1761, 1810, 1843 (1905).

<sup>2)</sup> Im Vortrage selbst wurde das Prinzip des Verfahrens, und die Ausführungsformen desselben von Bradley und Lovejoy sowie von Birkeland und van Eyde kurz skizziert.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 36, 438 (1903).

Nernst<sup>4)</sup> und von Brode<sup>5)</sup>, von denen die mittlere Herrn Neuburger offenbar völlig entgangen ist, während er die letzte genannte nur nach einem kurzen Auszuge zitiert<sup>6)</sup>. Die Entscheidung ist so ausgefallen, daß der Vorgang zweifellos ein rein thermischer ist: die elektrische Energie erhitzt die Gase auf sehr hohe Temperatur, und sie verbinden sich hier, wenn auch nur teilweise, genau so von selbst zu NO, wie das gebildete NO nachher mit weiterem Sauerstoff zu NO<sub>2</sub> zusammentritt. Dieses Ergebnis ist gewonnen durch systematische Anwendung der Begriffe des chemischen Gleichgewichts und der Reaktionsgeschwindigkeit und ihrer Gesetze, und wie es gewonnen wurde, darüber möchte ich Ihnen referieren.

Was ein chemisches Gleichgewicht ist, brauche ich nicht eingehend auszuführen. In unserem Falle liegt die Sache so, daß Stickstoff und Sauerstoff sich miteinander zu Stickoxyd vereinigen können, daß aber diese Verbindung sehr unbeständig ist und sehr geneigt, in ihre Bestandteile wieder zu zerfallen. Beide Reaktionen finden bei denselben Bedingungen von Druck und Temperatur statt: gehen wir bei geeigneter Temperatur von reinem Stickoxyd aus, so zerfällt dieses zum Teil in seine Komponenten, benutzen wir, ohne sonst etwas zu ändern, ein Gemenge der letzteren als Versuchsobjekt, so findet Bildung der Verbindung statt. Beide Vorgänge müssen sich daher gegenseitig beschränken, der der Bildung des Stickoxydes macht halt, ehe Sauerstoff und Stickstoff aufgebraucht sind, der der Zersetzung, ehe alles Stickoxyd verschwunden ist: es stellt sich ein Gleichgewichtszustand her, bei dem eine gewisse Menge der Verbindung neben einer gewissen Menge der Komponenten vorhanden ist. Dies Gleichgewicht wird geregelt durch das Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage, das speziell in seiner Anwendung auf Gasreaktionen zu den bestfundierten Naturgesetzen gehört. Es sagt in unserem Falle aus, daß

$$\frac{C^2_{NO}}{C_{O_2} \cdot C_{N_2}} = K,$$

<sup>4)</sup> Nachrichten der K. Ges. der Wissenschaften zu Göttingen 1904, Heft 4.

<sup>5)</sup> Über die Oxydation des Stickstoffs in der Hochspannungsflamme. Halle a. S. 1905. (im Buchhandel erst seit September d. J.).

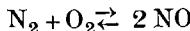
<sup>6)</sup> Auch in Habers ausgezeichnete „Thermodynamik technischer Gasreaktionen“ (München 1905, im Buchhandel seit Juni d. J.) ist unserem Problem eine ausführliche Darlegung gewidmet, die natürlich im gleichen Sinne wie die meinige gehalten ist.

daß die Konzentration (Masse in der Volumeneinheit) von Stickoxyd im Quadrat, dividiert durch das Produkt der Konzentrationen von Sauerstoff und Stickstoff gleich einer Konstanten ist, die ihrerseits nur mit der Temperatur veränderlich ist.

Die Gleichung erlaubt zunächst einen Schluß, der einigermaßen dem Gewohnten widerspricht. Ersetzen wir in ihr die C durch  $M/V$ , durch den Bruch Masse durch Volumen, so erhalten wir

$$\frac{M^2_{NO}}{M_{O_2} \cdot M_{N_2}} = K,$$

das heißt, das Gleichgewicht ist unabhängig vom Volumen, unabhängig von dem ihm reziproken Druck. Wir sind gewohnt zu sehen, daß der Dissoziationsgrad einer Verbindung zurückgeht, wenn wir den Druck erhöhen (Phosphorpentachlorid in den Lehrbüchern, Schwefeltrioxyd in der Entwicklung des Kontaktprozesses), hier fehlt solcher Einfluß des Druckes. Der Grund ist der, daß hier die Reaktion ohne Änderung des Volumens erfolgt



ebenso wie die Dissoziation der Halogenwasserstoffe, welche dieselbe Unabhängigkeit vom Druck aufweist, aber im Gegensatz zu den meisten anderen Dissoziationsphänomenen. Der hier und da gemachte Vorschlag, unter Druck zu arbeiten, hat also im vorliegenden Falle nicht einmal eine theoretische Berechtigung.

Was nun das vorteilhafteste Verhältnis der beiden Komponenten anlangt, so stehen sie beide in beliebiger Menge zu unserer Verfügung; es hat daher hier — anders als etwa bei der Kontaktwasserstoffsäure — keinen Sinn, den Sauerstoff durch einen Überschuß von Stickstoff möglichst weitgehend zu verwerten, oder umgekehrt. Es interessiert nur die Frage, wann die Menge des Stickoxydes am größten wird, und das muß nach:

$$C^2_{NO} = K \cdot C_{O_2} \cdot C_{N_2}$$

der Fall sein, wenn  $C_{O_2} = C_{N_2}$  ist, weil dann ihr Produkt ein Maximum ist.

Nun enthält aber Luft nur 21% Sauerstoff neben 78% Stickstoff. Es scheint daher eine künstliche Anreicherung derselben mit Sauerstoff wünschenswert. Aber diese würde nur wenig bessern: von 5% NO, die man mit Luft etwa erreicht, würde die Ausbeute auf 6,3% hinaufgehen. Sie würde deswegen, auch wenn wir wirklich einmal über den von Raoul Pictet prognostizierten billigen Sauerstoff verfügen werden, zu gering sein, um praktisch in Betracht zu kommen.

Das Massenwirkungsgesetz ergibt uns daher für unsere Überlegungen im vorliegenden

Falle nur eine sehr bescheidene Auskunft. Ganz anders wird dies aber, wenn wir die Veränderungen ins Auge fassen, welche die Konstante des Gesetzes durch Verschiebung der Temperatur erfährt, und es ist wohl nicht zu viel gesagt, daß hierin der Schlüssel zum Verständnis des ganzen Prozesses liegt. Dieser Zusammenhang zwischen K und T ist ein spezieller Fall eines sehr allgemeinen Naturgesetzes: wenn auf ein im Gleichgewicht befindliches System irgend ein Zwang ausgeübt wird, so werden dadurch in ihm Vorgänge ausgelöst, welche diesem Zwange entgegenwirken. In unserem Falle: führen wir einem im Gleichgewicht befindlichen System von NO einerseits und  $O_2 + N_2$  andererseits Wärme zu — erhöhen wir seine Temperatur —, so findet diejenige Reaktion statt, welche Wärme verbraucht. Das ist nun hier die Bildung von Stickoxyd, die pro Mol. (30 g NO) 21 600 Kal. verbraucht. Also das Gleichgewicht verschiebt sich mit steigender Temperatur in dem Sinne, daß mehr NO bei höherer Temperatur vorhanden ist als bei niedriger.

Dies Ergebnis ist kein einzeln stehendes, es ist vielmehr die Eigenschaft aller endothermen Stoffe, und das Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd in der Knallgasflamme ist eins der bekannteren Beispiele dafür. Immerhin ist es weitaus der seltenere Fall, wir sind durchaus gewohnt, daß die Dissoziation der Verbindungen mit steigender Temperatur zunimmt (Zerfall von Wasserdampf und Kohlensäure, von  $SO_3$  in  $SO_2$  und O, von  $N_2O_4$  in  $2NO_2$ , von  $J_2$  in  $2J$  usw.); es sind eben weitaus die meisten Stoffe, mit denen wir arbeiten, exotherm aus ihren Komponenten entstanden. So sehr wir uns also etwa bei der Darstellung von  $SO_3$  aus  $SO_2$  und Luft vor Überhitzung der Gasmischung zu hüten haben, so sehr ist eine möglichst hohe Erwärmung in unserem Falle wünschenswert; denn je höher die Temperatur, um so höher ist die im Gleichgewicht befindliche Menge von Stickoxyd.

Aber diese allgemeine Erkenntnis ist, so wichtig sie prinzipiell ist, praktisch nur von untergeordneter Bedeutung, solange wir keinen Anhalt haben über die zahlenmäßigen Werte, welche die Gleichgewichtskonstante bei irgend einer Temperatur besitzt, und über die Verschiebung, die sie durch Temperaturveränderung erleidet. Die Kenntnis dieser Werte verdanken wir nun der erwähnten Arbeit von Nernst, die im vorigen Jahre publiziert wurde, und die als Grundlage unserer theorettischen Kenntnisse der Stickoxydbildung angesehen werden kann, trotz der mancherlei Ansätze, die hierfür früher

schon, insbesondere bei M u t h m a n n und H o f e r, vorhanden waren.

N e r n s t gewinnt für vier Temperaturen Zahlenwerte für die Gleichgewichtskonstante, und zwar auf sehr verschiedene Weise. Diese verschiedenen Methoden werden notwendig, weil die Geschwindigkeit der Reaktion bei den verschiedenen Wärmegraden außerordentlich verschiedene Werte besitzt. Bei Zimmertemperatur, ja selbst bei den höchsten Temperaturen, die wir mit den gewöhnlichen Laboratoriumsmitteln erzeugen können, ist keine Reaktion zwischen Sauerstoff und Stickstoff zu bemerken. Blasen wir andererseits die Gase so schnell wie möglich durch die sehr viel heißere Hochspannungsklamme, so erhalten wir sehr erhebliche Mengen Stickoxyd, ein Beispiel für die ganz allgemein sich zeigende ungeheure Zunahme der chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten mit steigender Temperatur. Aus Literaturangaben und eigenen Versuchen leitet N e r n s t ab, daß in unserem Falle die Zeiten, in denen sich aus Luft von Atmosphärendruck die Hälfte des möglichen Stickoxydes bildet, ungefähr betragen:

bei  $1200^{\circ}\text{C}$  sehr lange  
„  $1538^{\circ}\text{C}$  97 Sekunden  
„  $1737^{\circ}\text{C}$  3,5 Sekunden  
„  $2600^{\circ}\text{C}$  ca. 0,018 Sekunden.

Deswegen konnte nur bei mittleren Temperaturen — das sind hier  $1760$  und  $1922^{\circ}\text{C}$  — so gearbeitet werden, wie das bei derartigen Untersuchungen gebräuchlich ist: Luft wurde in mäßigem Strome durch ein Rohr geführt, das in der Mitte einen weiten erhitzen Teil besaß und beiderseits enge Zu- und Ableitungsrohren. Ist dann die Strömungsgeschwindigkeit nicht zu groß, so erfolgt in dem heißen Teile die Vereinigung der Gase bis zum Gleichgewicht, und in der sehr kurzen Zeit, welche das so erhaltene Gasgemenge braucht, um in dem engen Austrittsrohr sich abzukühlen bis in Gebiete mit geringer Reaktionsgeschwindigkeit, kann keine erhebliche Verschiebung in der Zusammensetzung mehr eintreten. Diese Bedingung ist nötig, damit die natürlich nur an dem auf Zimmertemperatur abgekühlten Gase ausführbare Analyse dem bei der hohen Temperatur herrschenden Gleichgewichtszustande entspricht; es ist aber klar, daß sie nicht erfüllt werden kann, wenn die Geschwindigkeit der in Frage kommenden Reaktionen so ungeheuer groß wird, daß selbst die recht große Schnelligkeit, mit der das Gas an den kühleren Wänden der Austrittskapillare sich abkühlt, nicht mehr ausreicht, um das Gleichgewicht unbeweglich zu machen

oder, wie es H a b e r sehr treffend nennt, einfrieren zu lassen.

Ich muß es mir leider versagen, auf die Einzelheiten dieser äußerst interessanten Messungen einzugehen, ich will nur erwähnen, daß das Material der Gefäße reines Iridium war, dessen Bearbeitung bekanntlich die Firma W. C. Heraeus - Hanau seit einiger Zeit gelungen ist. Auch die Öfen waren von Iridium, in Gestalt von Rohren, die seitlich möglichst gut wärmeisoliert zwischen starken Kupferbacken montiert waren und von starken niedrig gespannten Wechselströmen durchflossen wurden und so bis etwa  $2200^{\circ}\text{C}$  erhitzt werden konnten. Die Messung der Temperatur geschah photometrisch, indem die Helligkeit eines Stückes des erhitzten Rohres mit der eines Nernstlampenbrenners verglichen wurde, für den die Beziehung zwischen Stromstärke und Helligkeit, bzw. der dieser letzteren entsprechenden Temperatur bis  $1500^{\circ}\text{C}$  mit Hilfe eines Thermoelements festgestellt worden war.

Die zahlenmäßigen Ergebnisse dieser Messungen will ich nachher im Zusammenhange mit den übrigen geben. Von diesen erwähnte ich schon, daß sie nicht nach derselben Methode gewonnen werden konnten. Denn die Langsamkeit, mit der die Gase bei niedrigeren Temperaturen durch die Öfen hätten geschickt werden müssen, hätte die verschiedensten Mißstände mit sich gebracht. Hier wandte N e r n s t einen Kunstgriff an: bei solchen Reaktionen, die zu meßbaren Gleichgewichtszuständen führen, läßt sich die Lage dieser letzteren auch durch eine Messung der Geschwindigkeiten ermitteln, welche die beiden entgegengesetzten Vorgänge zeigen. Denn wenn das Gleichgewicht eingetreten ist, so wird in der Minute — in unserem Falle — ebenso viel Stickoxyd gebildet wie zerfällt, das heißt die Geschwindigkeit der beiden Vorgänge ist einander gleich geworden. Nun ist nach den Gesetzen der chemischen Kinetik die Geschwindigkeit einer Reaktion proportional der Konzentration der reagierenden Stoffe, erhoben zu der Potenz, mit welcher sie in der chemischen Gleichung vorkommen. Das ergibt für die Reaktion  $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$  die Geschwindigkeit  $k \cdot \text{C}_{\text{N}_2} \cdot \text{C}_{\text{O}_2}$  — wo  $k$  ein Proportionalitätsfaktor ist — und für die der entgegengesetzten  $2\text{NO} = \text{O}_2 + \text{N}_2$  die Geschwindigkeit  $k_1 \cdot \text{C}^2_{\text{NO}}$ . Im Gleichgewicht ist also:

$$k \cdot \text{C}_{\text{N}_2} \cdot \text{C}_{\text{O}_2} = k_1 \cdot \text{C}^2_{\text{NO}}$$

Das Massenwirkungsgesetz ergab uns aber für dasselbe Gleichgewicht:

$$K \cdot \text{C}_{\text{N}_2} \cdot \text{C}_{\text{O}_2} = \text{C}^2_{\text{NO}}$$

und daraus folgt, daß

$$K = k/k_1$$

die Konstante des Gleichgewichts gleich dem Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten ist.

Die Messung der beiden Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit ist nun leicht zu bewerkstelligen in demselben Apparat, der zu den Gleichgewichtsmessungen gedient hatte, ohne daß so unverhältnismäßige Versuchszeiten nötig wären, und so erhielt Nernst einen Wert für  $k/k_1 = K$  auch für die „niedrige“ Temperatur von  $1538^{\circ}\text{C}$ .

Wie nun aber für die höchsten Temperaturen? Hier ist jede derartige Durchströmungsmethode unbrauchbar, und zwar nicht nur wegen zu großer Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch aus dem höchst banalen Grunde, daß wir keine gasdichten Gefäße haben, die solche Hitze vertragen. Trotzdem läßt sich das Gleichgewicht auch hier ermitteln und, zwar auf Grund von Messungen, die von niemand geringerem als von Bunsen stammen. Bunsen hatte, um die Verlässlichkeit seiner eudiometrischen Methode kennen zu lernen, Knallgas unter Zusatz wechselnder Mengen Luft verpufft und dabei gefunden, daß mit Zunahme dieses Zusatzes zunehmende Mengen von Luft verschwanden. Dies Verschwinden beruht darauf, daß sich Stickoxyd bildet, das dann beim Abkühlen mit weiterem Sauerstoff zu Stickdioxid zusammentritt. Aus der verschwundenen Luft kann man daher leicht die Menge gebildeten Stickoxyds berechnen. Ob im Moment der Explosion das Gleichgewicht sich einstellt, ob es während der wenn auch noch so kurzen Abkühlungszeit sich nicht verschiebt — das sind allerdings Fragen, die nicht ohne sehr eingehende Diskussion und nicht ohne Vergleich eines größeren Versuchsmaterials zu entscheiden sind. Bei einigen der Versuche von Bunsen sind offenbar diese Forderungen erfüllt, aus einem leitet Nernst einen weiteren Wert für unser Gleichgewicht ab, und die zu ihm gehörige Temperatur ist aus der bekannten Wärmetönung der Knallgasvereinigung und der ebenfalls sehr gut bekannten spezifischen Wärme der Reaktionsprodukte und der Luft leicht zu berechnen.

Das sind die Grundlagen, die Nernst zu seinen Zahlen der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion geführt haben. Eine gewisse Unsicherheit in ihnen ist zweifellos nicht zu verkennen, Präzisionsmessungen sind eben unter derart schwierigen Umständen nicht zu erhalten. Aber die brauchen wir vorderhand auch nicht, und daß die von

ihm erhaltenen Werte sicherlich nicht weit von der Wahrheit abweichen, das ergibt sich aus einer Kontrollrechnung, welche sich auf Grund der früher schon erwähnten Beziehung zwischen dem Gleichgewicht und der Temperatur ausführen läßt. Diese Beziehung erhielten wir oben nur in qualitativer Form: mit steigender Temperatur werden die endotherm entstandenen Stoffe vorherrschend. Quantitativ wollen wir sie in der Form benutzen, die ihr van Hoff gegeben hat:

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{q}{R \cdot T^2}$$

Der Differentialquotient des natürlichen Logarithmus von  $K$  nach der Temperatur ist gleich der negativen Wärmetönung, dividiert durch die Gaskonstante (= rund 2 cal.) mal dem Quadrat der absoluten Temperatur.

Diese Gleichung läßt sich integrieren — in unserem Falle sogar sehr genau, weil  $q$  von  $T$  ganz unabhängig ist — und ergibt dann:

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \frac{2 \cdot q \cdot (T_1 - T_2)}{4.584 \cdot T_1 \cdot T_2}$$

wo  $K_1$  und  $T_1$ , bzw.  $K_2$  und  $T_2$  zusammengehörige Werte von  $K$  und  $T$  bedeuten. Da in ihr außer diesen Größen nur noch  $q$  vorkommt, die wohlbekannte Bildungswärme des Stickoxyds (— 21 600 cal.), so können wir mit ihrer Hilfe kontrollieren, ob die von Nernst experimentell gefundenen Werte von  $K$  bzw. des Stickoxydgehaltes der Gase, der zur Berechnung von  $K$  diente, sich mit der Temperatur wirklich so ändern, wie die Theorie verlangt. Diese Übereinstimmung ist nun in der Tat eine überraschende:

Temp.	% NO gef.	% NO ber.
$1538^{\circ}\text{C}$	0,37	0,35
$1760^{\circ}\text{C}$	0,64	0,67
$1922^{\circ}\text{C}$	0,97	0,98
$2927^{\circ}\text{C}$ ca. 5		4,4

Nernsts Messungen ergeben uns also einen recht zuverlässigen Überblick über das Stickoxydgleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen. Nun sind alle diese Messungen aufgeführt, ohne daß die elektrische Energie andere Verwendung gefunden hätte als zur Heizung der Ofen oder zur Zündung des Knallgases. Die so erhaltenen Stickoxydausbeuten stimmen aber, wie wir gleich sehen werden, vollkommen mit denen überein, welche die elektrischen Verfahren ergeben, und daraus folgt mit Sicherheit, daß auch bei diesen die elektrische Energie nur als Heizmaterial fungiert, daß auch hier der Prozeß ein rein thermischer ist. Das wird noch deutlicher, wenn wir auf Grund der uns jetzt bekannten Größen des Gleichgewichtes

und der Geschwindigkeit des Vorganges uns ein Bild zu machen versuchen über die Art, wie er unter den bei dem elektrischen Verfahren üblichen Bedingungen abläuft.

Lassen wir, wie das bei Versuchen fast stets geschehen ist, einen Hochspannungsbogen in einem geschlossenen Luftraum brennen, oder, was auf dasselbe herauskommt, lassen wir durch diesen Raum Luft so langsam strömen, daß eine weitere Verlangsamung des Stromes keine Vermehrung der Stickoxydausbeute mehr hervorbringt, so stellt sich ein Zustand ein, der äußerlich eine gewisse Ähnlichkeit mit einem chemischen Gleichgewicht hat, insofern er insbesondere von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängig ist, der aber in Wahrheit nur ein stationärer Zustand ist: in der sehr heißen Flamme bildet sich Stickoxyd; die Reaktionsgeschwindigkeit ist hier sehr groß, es wird daher auch bei noch so kurzem Verweilen der Gase in der Flamme der ihrer Temperatur entsprechende Gleichgewichtszustand erreicht. Der beträgt nach einer Schätzung, auf deren Richtigkeit es zunächst nicht ankommt, 10% NO. Dieses Gasgemenge gelangt nun in die kalten Teile des Raumes, indem seine Temperatur sinkt. Während des ersten Teiles dieses Temperaturfalles ist diese noch sehr hoch, die Reaktionsgeschwindigkeit daher noch sehr groß: das Gleichgewicht ändert sich deshalb, es entspricht in jedem Augenblick dem Momentanwerte der Temperatur. Aber bald kommen die Gase in Temperaturgebiete mit kleiner Reaktionsgeschwindigkeit: die Reaktion wird langsam und hört praktisch vollkommen auf, das Gleichgewicht ist „eingefroren“.

Wenn daher einmal die Flamme eine hinreichend hohe Temperatur hat, so daß in ihr eine sehr große Reaktionsgeschwindigkeit herrscht, so ist es gleichgültig, ob diese Temperatur noch 500 oder 1000° höher ist, oder nicht: wir erhalten nicht den Prozentsatz NO, der dem Gleichgewicht dieser Temperatur entspricht, sondern immer nur den, welcher der Temperatur zukommt, bei der das Gleichgewicht einfriert.

Jeder Versuch einer Erhöhung der Ausbeute, die bei den beschriebenen Bedingungen etwa 4—5% NO beträgt, muß daher sein Augenmerk auf eine Verkürzung der Abkühlungszeit richten. In diesem Sinne wirkt jede Veränderung des Bogens günstig, die relativ größere Abkühlungsflächen liefert, die mit ihr sicherlich eintretende Verringerung der Bogentemperatur schadet nicht. Der dicke Bogen der gewöhnlichen Niederspannungs-Bogenlampe gibt praktisch gar kein NO, obschon seiner Temperatur, die ziemlich

einwandsfrei zu 3600° etwa bestimmt worden ist, eine Gleichgewichtskonzentration des NO von rund 8% entspricht. Es wird eben diese ganze Menge NO während der langsamten Abkühlung auf mäßige Temperatur wieder zersetzt. Verlängert man diesen Bogen durch Verwendung von Effektkohlen, und schafft ihm dadurch günstigere Abkühlungsgelegenheit so treten hier schon nitrose Gase — allerdings nur als Störung — auf. Der Hochspannungsbogen ist sehr viel dünner, er hat die Form einer aus einem engen Schlitz brennenden Gasflamme, daher auch eine sehr viel größere Abkühlungsgeschwindigkeit. Aber auch hier machen sich noch die Größenunterschiede stark geltend: kleine Bögen geben bessere Ausbeuten als große (z. B. bei M u t h m a n n und H o f f e r , I. c.), während andererseits eine Vermehrung der Stromstärke, die bei sonst ungeänderten Versuchsbedingungen nur eine Verdickung des Bogens hervorruft, die Ausbeute nicht vermehrt (M c. D o u g a l l und H o w l e s<sup>7</sup>).

In eigenartiger Weise erreichen die beiden technisch in Betracht gekommenen Verfahren die erwünschte schnelle Abkühlung, indem sie nicht die Gase aus dem Bogen entfernen, sondern die Bogen aus den Gasen. Die Atmospheric Products Company ließ viele parallel geschaltete Bögen mit kleiner Energie (0,003 Amp.  $\times$  10 000 Volt) an verschiedenen Stellen gleichzeitig entstehen, zog sie durch Bewegung der Elektroden der einen Seite in die Länge, bis sie abrißten, um gleich darauf an einer anderen Stelle wieder zu entbrennen, Birkeland und van Eyde erreichen genau dieselbe Dehnung und Zerreißung des Bogens mit Hilfe ihrer elektromagnetischen Vorrichtung.

Schließlich sind in der Arbeit von B r o d e eine ganze Reihe von Tatsachen mitgeteilt, welche den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit illustrieren; so geben kalte Elektroden (Platin in der Nähe seines Schmelzpunktes) höhere Ausbeuten als wärmere (N e r n s t - lampenstifte, hell weißglühend), so vermehrt schon ein kalter Tiegel oder ein Stab von Iridium, in die Abkühlungszone gebracht, den Stickoxydgehalt, ja selbst ein Drahtnetz von Platin, das, zwischen den Elektroden auf Weißglut gebracht, noch abkühlend wirkt. Als gar ein wasserdurchströmtes Quarzrohr quer zwischen die Elektroden gestellt wurde, gelang es B r o d e , die höchste bisher erreichte Stickoxydkonzentration zu erhalten, 8%, nach N e r n s t s Gleichung etwa einer Temperatur des Einfrierens von 3700°C entsprechend.

<sup>7)</sup> Cf. H a b e r l. c. Seite 255, 256.

Alle diese Tatsachen — und deren Zahl ließe sich noch erheblich vermehren — sprechen daher für die Auffassung des Prozesses als eines rein thermischen und speziell für die eben skizzierte Vorstellung, daß die Erwärmung auf die hohen Temperaturen stets starke Gehalte an Stickoxyd erzeugt, von denen sich indes immer nur ein Teil durch schnelle Abkühlung in das Gebiet niedriger Temperaturen hinüber retten läßt. Freilich ist man auch mit dieser Vorstellung noch nicht imstande, alle die zum Teil sehr widerspruchsvollen Versuchsergebnisse zu deuten, die sich in den zahlreichen Publikationen über die Luftverbrennung vorfinden. Das kann aber durchaus nicht überraschen. Denn die Versuchsbedingungen sind bei den verschiedenen Untersuchungen sehr verschiedene, bald wird hochgespannter Wechselstrom angewandt, bald die Entladungen eines Induktoriums, feuchte Gase und trockene wechseln miteinander, strömende mit ruhenden, Zusätze der verschiedenen Art werden gemacht u. dgl. m.

Je nach der Wahl dieser Versuchsbedingungen wird nun die Temperatur des Bogens verschieden ausfallen und in noch höherem Grade die noch maßgebendere Abkühlungsgeschwindigkeit. Es ist daher absolut unstatthaft, ohne Rücksicht hierauf, wie das vielfach geschehen ist, die Ergebnisse verschiedener Untersuchungen miteinander zu vergleichen, und selbst innerhalb einer Untersuchung muß man mit dem Vergleich der Einflüsse, die einzelne Änderungen der Anordnung ergeben, sehr vorsichtig sein, weil auch hier noch fast stets mehrere Umstände gleichzeitig durch die eine Änderung variiert werden, und es daher oft nicht möglich ist zu erkennen, welchem Umstände das veränderte Resultat zuzuschreiben ist.

Wenn nun aber die Wirkung der elektrischen Energie keine andere ist, als daß sie die Gase auf die nötige Temperatur erhitzt und dort die durch die NO-Bildung gebundene Wärme nachliefert, so muß man berechnen können, wieviel NO man für ein gewisses Quantum elektrischer Energie theoretisch erhalten kann. Eine derartige Rechnung ist zuerst von M u t h m a n n und H o f e r angestellt worden, allerdings unter Benutzung einer zweifellos viel zu niedrigen Reaktionstemperatur. H a b e r hat sie dann auf Grund von N e r n s t s Messungen wiederholt und findet folgendes: Nehmen wir diese Temperatur zu  $4200^{\circ}\text{C}$  an, wo im Gleichgewicht etwa 10% NO vorhanden sind, und berechnen wir die Energie, die nötig ist, um 10 Mole = 300 g NO zu erzeugen, so können wir diese Energiemenge gleich setzen mit der,

welche wir für 10 Mole = 630 g  $\text{HNO}_3$  benötigen, weil ja diese aus jenen, mit Luft und Wasser, ohne neuen Energieaufwand von selbst entstehen. Um jene 10 Mole zu erhalten, müssen wir 100 Mole Luft von Zimmertemperatur auf  $4200^{\circ}\text{C}$  erwärmen, mit  $4200 \cdot (6,8 + 0,0006) \cdot 100 = 3\,914\,000$  cal. Die Bildung von 10 Mol. NO braucht dann noch  $10 \cdot 21\,600$  cal., so daß in Summa  $3\,914\,000 + 216\,000 = 4\,130\,000$  cal. aufzuwenden sind. Diese sind 4,71 Kilowattstunden gleichwertig, wir würden mit diesen also 630 g  $\text{HNO}_3$  produzieren können oder pro Kilowattstunde 134 g<sup>8)</sup>.

Aus einem Bogen, der  $4200^{\circ}$  heiß ist, ist es nun nicht möglich, die Gase ohne erheblichen Zerfall von NO zu entfernen, dies gelingt erst, wenn er nur etwa  $3200^{\circ}$  warm ist. Für diese Temperatur ergibt eine analoge Rechnung für die bei ihr sich bildenden 5 Mole NO in 100 Molen Mischung  $2\,790\,000 + 108\,000 = 2\,898\,000$  cal. = 3,37 Kilowattstunden, oder für eine Kilowattstunde 93,5 g  $\text{HNO}_3$ . 88 g Salpetersäure pro Kilowattstunde — alle erhaltenen Stickstoffoxyde als Salpetersäure in Rechnung gesetzt — war die beste Ausbeute der Atmospheric Products Company, bis 102 g sollen Birkeland und van E y d e gekommen sein, wenn man nur die Energie des Bogens, nicht die der Magnete in Betracht zieht. Die theoretische Energieausbeute wäre daher in diesen Verfahren schon erreicht oder vielleicht sogar ein wenig überschritten. Das wäre nun keineswegs unmöglich; denn bei der Rechnung wurde angenommen, daß die Luft mit  $0^{\circ}$  in den Bogen gelangt. Daß sie zum mindesten Zimmertemperatur hat, macht natürlich bei den gewaltigen Temperaturdifferenzen nichts aus, aber es ist sehr wohl möglich, daß die später zur Reaktion gelangenden Anteile von den bereits durchgesetzten vorwärmten werden, daß sie deswegen merklich weniger Wärme brauchen und so zu besseren Energieausbeuten führen.

Nach diesem günstigen Ergebnis der technischen Verfahren könnte man glauben, daß sie am Ende ihrer Vervollkommenung angelangt wären, und B r o d e wie H a b e r betonen, daß man mit dem Erreichten um so eher zufrieden sein könnte, als die Kosten der elektrischen Energie, billige Kraft vorausgesetzt, nur einen kleinen Teil des Wertes der Salpetersäure repräsentieren. Nun scheint es ja außer Zweifel, daß die Hauptschwierigkeit des Verfahrens heute nicht mehr in dem elektrischen Teil liegen, sondern

<sup>8)</sup> Bei H a b e r steht, offenbar infolge eines Versehens, 212 g.

in der Aufarbeitung der recht armen nitrosen Gase zu Salpetersäure oder anderen marktfähigen Produkten. Trotzdem glaube ich, daß auch in der Erzeugung des Stickoxyds selbst Verbesserungen noch erwünscht sind. Denn die wertvollste Form der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen ist die freie Salpetersäure. Die ist aber einer der für den Transport unbequemsten Stoffe; kann man sie daher mit etwas teurerer Kraft am Verbrauchsseite produzieren, so ist sie wertvoller, als mit billiger Kraft in schwer zugänglicher Gebirgsgegend erzeugt. Und deswegen sollte man noch eine Verringerung des Kraftbedarfs anstreben, zu dem man natürlich nur durch Vorwärmung der Gase auf Kosten der Abwärme der umgesetzten Gase gelangen kann. Daß man dabei mit der fundamentalen Forderung der plötzlichen Abkühlung kollidieren wird, ist selbstverständlich, aber ich halte es nicht für unmöglich, beiden Forderungen gerecht zu werden.

M. H.! Ich bin am Ende meiner Ausführungen. Ich hoffe, Ihnen gezeigt zu haben, daß das anscheinend recht komplizierte Problem der Luftverbrennung auf Grund der in den letzten Jahren publizierten physikalisch-chemischen Arbeiten sich in sehr übersichtlicher Weise behandeln läßt. Ich glaube daher, daß in Zukunft die technische Ausgestaltung des Problems nicht mehr, wie das Herr Neuburg er in seinem oft zitierten Aufsatz für die bisherige Entwicklung mit Recht betont, „unter der ungenügenden wissenschaftlichen Klärung der Frage wird zu leiden haben“. Freilich gilt das vorläufig nur für die Erzeugung des Stickoxydes selbst; nach welchen Grundsätzen sich die glatte Überführung des nitrosen Gasgemisches in Salpetersäure vollziehen wird, das ist eine heute wohl noch ungelöste Frage, an der Wissenschaft und Technik hoffentlich in gleicher Weise erfolgreich arbeiten werden, damit wir der bevorstehenden Erschöpfung der chilenischen Salpeterlager mit Ruhe entgegensehen können.

### Zur Bestimmung des Schwefels in zinkhaltigen Abbränden und analogen Fällen.

Von G. LUNGE und R. STIERLIN.

(Eingeg. d. 5.11. 1905.)

Für die Bestimmung des Schwefels in Abbränden von Pyrit, Blende usw. besitzt man neben den umständlichen und langwierigen Methoden der Aufschließung mit Königswasser oder durch Schmelzen mit einem oxydierenden Mittel und darauf folgen-

de Gewichtsanalyse (vgl. Lunge's Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 5. Aufl. I, 294ff.) auch kürzere Methoden, die für den praktischen Betrieb geeignet und bestimmt sind. Am meisten von diesen wird wohl die von Watson (Journ. Soc. Ind. 1888, 305) zuerst angegebene und von einem von uns brauchbarer gestaltete Methode (Lunge, diese Z. 1892, 447) verwendet, die als die Watson-Lunge'sche bekannt ist, und wofür in Lunge's „Taschenbuch für Soda-fabrikation“ 3. Aufl., S. 143 und dessen „Chem. techn. Untersuchungsmethoden“ 5. Aufl. I, 295 eine genaue Vorschrift gegeben ist. Sie besteht im Prinzip darin, daß man das Material mit einer gewogenen Menge von Natriumbikarbonat von bekanntem Titer mäßig, jedenfalls nicht bis zum Schmelzen, glüht, so daß die Masse porös bleibt, und der Schwefel durch den Luftsauerstoff verbrennt. Gleichviel ob sich dabei direkt Natriumsulfat bildet, oder das zuerst gebildete Metallsulfat mit dem Natriumcarbonat in Reaktion tritt, wird jedenfalls der Titer des letzteren im Verhältnis des verbrannten Schwefels verringert, und der letztere kann daher durch Rücktitrieren bestimmt werden, indem je 1 At. S immer 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder 2HCl entspricht, also je ein ccm  $\frac{1}{1-n}$ . Säure =  $\frac{1}{2}$  (0,03206) g S. Wenn also A die Zahl der für ein bestimmtes Gewicht, sage 2 g Natriumbikarbonat und B die beim Rücktitrieren verbrauchten ccm solcher Säure bedeutet, so zeigt der Ausdruck

$\frac{A-B}{2} \times 0,03206$  das Gewicht des Schwefels;  
bei Anwendung von 3,206 g Ausgangsmaterial gibt  $\frac{A-B}{2}$  direkt den Prozentgehalt an letzterem an. Bei Anwendung von  $\frac{1}{5-n}$ . Säure wird der Ausdruck =  $\frac{A-B}{10}$  usw.

Während bei normalen, auch bei kupferhaltigen, aber zinkfreien Pyritabbränden diese Methode durchaus brauchbar ist, indem ihre Ergebnisse sich bei einiger Übung kaum um mehr als  $\pm 0,1\%$  S im Abbrand von denen der Königswassermethode entfernen, ist es schon lange bemerkt und im „Taschenbuch“ S. 146, sowie in den „Untersuchungsmethoden“ S. 296 ausdrücklich erwähnt worden, daß bei zinkhaltigen Pyritabbränden, also vor allem denen vom westfälischen Kies, der Schwefelgehalt viel zu klein herauskommt. Noch viel weniger natürlich ist die Watson-Lunge'sche Methode für Abbrände von Blende brauchbar, und daher ist für diese Fälle in den obigen Werken die Königswassermethode