

## Über Luftsalpetersäure.

Von Hofrat Prof. Dr. BERNTHSEN, Mannheim.

(Vortrag, gehalten im Wissenschaftlichen Verein zu Berlin u. auf dem VII. Internationalen Kongreß zu London.)

Von den beiden Hauptbestandteilen der atmosphärischen Luft, dem Sauerstoff und dem Stickstoff, sind wir gewohnt, den ersteren als das fundamental wichtigste Element zu betrachten. Es stellt für uns beim Atmen die Lebensluft dar, ist für eine jegliche Heizung und Verbrennung unentbehrlich und setzt in Form von oxydischen Verbindungen und Salzen nahezu die Hälfte unserer ganzen Erdrinde zusammen. Den Stickstoff aber kennen wir zumeist als ein die Verbrennung nicht unterhaltendes Gas, das wir ungenutzt ein- und ausatmen, in welchem bei Ausschuß von Sauerstoff ein Leben nicht möglich, und das durch eine große Indifferenz chemischen Vorgängen gegenüber ausgezeichnet ist. Und doch ist es gerade dieser Stickstoff, dessen Verbindungen eine fundamentale Bedeutung für die Ernährung aller Lebenden besitzen, derart, daß das Problem zur Erschließung neuer Quellen von Stickstoffverbindungen zu einer hochinteressanten und geradezu brennenden Aufgabe geworden ist.

„Der Stickstoff“, so sagt Schultz-Lupitz, einer der ersten Jünger Liebigs auf dem Gebiete der Agrikulturchemie, „ist außer dem Wasser der gewaltigste Motor im Werden, Wachsen und Schaffen der Natur, ihn einzufangen, ihn zu beherrschen, das ist die Aufgabe; ihn zu Rat zu halten, darin liegt die Ökonomie; seine Quelle, welche unerschöpflich fließt, sich dienstbar zu machen, das ist es, was Vermögen schafft.“

Ich bin daher gern der Aufforderung des Vorstandes Ihres geschätzten Vereins nachgekommen, Ihnen über dieses Problem der Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs, an das noch vor wenig Jahrzehnten kaum jemand ernstlich dachte, zu berichten.

Das Gebiet, für welches der Stickstoff von so besonderer Bedeutung geworden, ist das der Landwirtschaft, also desjenigen Teils der Volkswirtschaft, auf dem zum erheblichsten Teil das Gediehen der Völker mit beruht; denn wenn auch ein Staat durch besondere Umstände zu einem Industriestaat wird, so bleibt er darum doch immer auf die gedeihliche Entwicklung der Landwirtschaft zum mindesten in anderen Ländern angewiesen. Diese Entwicklung ist aber keineswegs eine so selbstverständliche, wie man in früheren Kulturperioden vielfach angenommen hat.

Hatte man vorher geglaubt, die in der Luft vorhandene und ihr durch die Verbrennungs- und Verwesungsprozesse wie durch den Atemprozeß von Mensch und Tier ständig zugeführte Kohlensäure reiche zur Ernährung des Pflanzenleibes, zur Bildung von Stärke, Zucker, Fetten, wie der Zellwandung selbst aus, so zeigte Liebig an Hand der chemischen Untersuchung der Pflanzenaschen, daß auch mineralische Stoffe, insbesondere Kali und Phosphorsäure, einen wesentlichen Anteil an dem Aufbau des pflanzlichen Organismus haben. Er lehrte ferner, daß durch ihn

eine Entnahme von Stickstoff aus dem Boden stattfindet, um den stickstoffhaltigen Teil des Pflanzenleibes, also insbesondere das Eiweiß, aufzubauen, das dann ebenso wie die Kohlenhydrate und Fette zur Ernährung des tierischen und menschlichen Organismus dient. Hieraus ergebe sich das Erfordernis, nicht nur die Produkte des Stoffwechsels wie des Zerfalls aller Lebenden als „Dünger“ dem Boden wieder einzuverleiben, wie dies ja auch empirisch längst vielfach geschah (und in China z. B. durch Staatsgesetz befohlen ist), sondern auch Kalium- und Phosphorsäuresalze, sowie Stickstoffverbindungen dem Boden eigens zuzuführen. Zwar könne ein Boden längere Zeit hindurch ertragfähig sein, zumal bei wenig intensiver Bebauung und bei Innehaltung einer geeigneten Abwechslung in der Fruchtfolge, aber bei intensiverer Anspruchnahme mache sich früher oder später ein Nachlassen dieser Ergiebigkeit, ja eine Erschöpfung des Bodens geltend.

Dem Raubbau des Bodens, der kenntnis- und gewissenlosen Ausnutzung seiner Schätze ohne Rücksicht auf die Möglichkeit einer Erschöpfung derselben, schreibt Liebig, der Apostel der heutigen landwirtschaftlichen Chemie, den hervorragendsten Einfluß auf das Herabsinken früherer Kulturvölker von ihrer Höhe zu. Er sagt: „Das Entstehen, den Untergang der Nationen beherrscht ein und dasselbe Naturgesetz. Die Beraubung der Länder an den Bedingungen ihrer Fruchtbarkeit bedingt ihren Untergang, die Erhaltung derselben ihre Fortdauer, ihren Reichtum und ihre Macht.“ „Der Friede ernährt nicht, und der Krieg zerstört nicht die Bevölkerung, beide Zustände üben nur einen vorübergehenden Einfluß auf sie aus. Was die menschliche Gesellschaft zusammenhält oder sie auseinander drängt und die Nationen und Staaten verschwinden oder sie mächtig macht, das ist immer und zu allen Zeiten der Boden gewesen, auf dem der Mensch seine Hütten baut. Nicht die Fruchtbarkeit des Feldes, wohl aber die Dauer derselben liegt in der Hand des Menschen.“

Liebig's Werk: „Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Agrikultur und Physiologie“, das gegen Ende der dreißiger Jahre des vorigen Jahrhunderts erschien, und in welchem er höchst energisch gegen die englische Verschwendungen von Düngemitteln durch Schwemmkanalisation Front machte, erregte bekanntlich in der ganzen gebildeten Welt ungeheure Aufsehen, traf aber bei den damaligen Landwirten einen keineswegs wohlvorbereiteten Boden. Recht drastisch schildert Fritz Reuter die Sachlage in folgenden Worten: „De Tid makte üm dese Dreih (d. h. Zeitläufte) herüm grote Schritten in de Landwirtschaft, denn de Prof. Liebig hadd für de Herrn Landlüd 'en ganz entfamtes Bauk schrewen, dat krimmelt un wimmelt vull Kalen und Zapeter un Swewel un Gips und Kalk un Salmiakspiritus un Hydrat un Hydropat (Hydrophosphat), t'was rein taum Verücktwarden! Aewer wat nu en beten höher rut un de Finger in de Wissenschaft stipp'n wull, dat schaffte sik dat Bauk an un denn satt dat dor un les' un les' bet em de Kopp roken würd.“<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. Volhard's Liebigbiographie.

Uns, denen Liebig's Lehren längst in Fleisch und Blut übergegangen sind, fällt es schwer zu verstehen, wie groß anfänglich der Widerspruch war, der sich gegen sie erhob. In seiner großen Liebigbiographie schildert Volhard die Kämpfe und die Ursachen des anfänglichen Versagens dieser Lehren in fesselnder Weise. Er teilt als Symptom der zeitweiligen Stimmung mit, daß eine englische landwirtschaftliche Zeitung sogar den Abdruck einer Berichtigung aus Liebig's Feder ablehnte. Seit Ende der fünfziger Jahre aber erwuchs den Lehren Liebig's nach dem Vorbild Theodor Reunings rasch eine Schar begeisterter Anhänger. Was Liebig ahnend voraussah, daß man Düngemittel des Ackers in chemischen Fabriken bereiten werde, gerade so wie es damals schon „zur Heilung des Fiebers und der Kröpfe chemische Präparate“ gab, ist heute längst zur Tatsache geworden. Die Kaliumsalze liefert uns der Abbau der wertvollen deutschen Kaliwerke in und um Staßfurt. Die Phosphorsäure wird in Form von Guano, von Knochenmehl bzw. Superphosphat, der phosphorreichen Thomasschlacke der Eisenhütten, dem Phosphorit verwendet und in wachsender Menge auch aus den reichen Phosphatlagern auf Inseln des stillen Ozeans gewonnen. Für die Stickstoffzufuhr endlich bedienen wir uns sowohl des schwefelsauren Ammoniums der Gasfabriken und Kokereien, als auch des aus Chile eingeführten Salpeters.

Von der Bedeutung dieser verschiedenen künstlichen Düngemittel liefert die Angabe eine Vorstellung, daß Deutschland im Jahre 1906 davon für etwa 300 Mill. Mark verbrauchte, darunter schwefelsaures Ammoniak für 58,3 Mill., Chilesalpeter für 120 Mill., während der Rest auf Thomasmehl und Superphosphat, Kaliumsalze<sup>2</sup>), Guano und sonstiges fällt. Von diesen Düngemitteln kommt es für ein einzelnes Jahr weit weniger auf die Zufuhr von Kali- und Phosphorsäureverbindungen, als auf diejenige der genannten Stickstoffverbindungen an. Die beste Versorgung des Bodens mit den anderen Nährstoffen ist unwirksam, wenn es an den erforderlichen Stickstoffverbindungen fehlt. Diesen kommt, wie schon Lawes und Gilbert zeigten, nicht nur die Bedeutung direkter Nährstoffe zu, sondern sie übernehmen zugleich eine Vermittlung bei der Aufnahme der anderen Pflanzennährstoffe. Wie außerordentlich groß die Einwirkung der Stickstoffdüngung ist, zeigt folgende Angabe. Während nach den Untersuchungen Wagners der Haferertrag gegenüber Volldüngung auf einem hessischen Boden bei Phosphorsäuremangel um 17%, bei Kalmangel um 19% zurückging, sank er bei Stickstoffmangel um 89%. Im Mittel aller Versuche und Versuchsjahre wurde, auf ein Jahr und einen Hektar berechnet, am Reingewinn erhalten:

96 M, wenn Volldüngung gegeben war,

62 M, wenn an der Volldüngung das Kali fehlt,

48 M, wenn an der Volldüngung die Phosphorsäure fehlt.

5 M, wenn an der Volldüngung der Stickstoff fehlt.

<sup>2)</sup> deren Deutschland relativ am wenigsten bedarf (jährlich 200 000 t à M 150 = 30 Mill. Mark).

Die durch solche Tatsachen dokumentierte Notwendigkeit besonderer Stickstoffzufuhr zum Boden erscheint besonders überraschend, wenn man erwägt, daß die Pflanzen diesen aus der in so unbegrenztem Maße zur Verfügung stehenden atmosphärischen Luft theoretisch eben so einfach direkt entnehmen können, wie in der Pflanzenzelle die Kohlensäure der Luft unter dem Einfluß des Lichts in äußerst ergiebiger Art assimiliert wird.

Daß diese Erwartung nicht zutrifft, hat man schon früher erkannt. Allerdings bleibt der atmosphärische Stickstoff für das Leben der Pflanzen darum doch nicht vollkommen ungenutzt. Zunächst treten Stickstoff und Sauerstoff in der Atmosphäre unter dem Einfluß elektrischer Entladungen in Verbindung unter Erzeugung salpetersaurer oder salpetrigsaurer Salze, die dem Boden ständig zugeführt werden (ihre Menge wird geschätzt auf mehrere bis ca. 12,5 kg Stickstoff pro Hektar und Jahr in unseren Breiten, und auf mehr noch in den gewitterreichen tropischen Gegenden). Und wenn auch die Pflanze mittels ihrer Organe Stickstoff aus der Luft nicht direkt zu binden vermag, so wissen wir doch durch die berühmten Untersuchungen Hellriegels (1886) in Gemeinschaft mit Wilfahrt, daß die Schmetterlingsblüter Erbsen, Bohnen, Wicken, Lupinen, Klee, Serradella zu einer indirekten Stickstoffaufnahme aus der Luft befähigt sind. In ihren eigentümlichen Wurzelknöllchen, die übrigens Malpighi schon im Jahre 1867 bekannt waren, enthalten sie in Symbiose Kolonien von Bakterien, und diese Bakterien, *Bacillus radicicola* usw., haben die nach dem Gesagten sehr überraschende Fähigkeit, den Stickstoff der Luft direkt zu binden und ihn so der Pflanze zuzuführen. Hierauf gründen sich mehrfache neuerliche Anläufe, diese Bakterien, eigens gezüchtet, als Nitragin- und Nitrobakterine-Kulturen dem Boden zuzuführen. Auf diesem Umstand beruht auch die von alters her unter Unkenntnis des Grundes empirisch geübte Dreifelderwirtschaft der Landwirte und der Brauch, zum mindesten nach einigen Getreideernten den Boden statt dessen mit Leguminosearten zu bepflanzen, letztere ev. auch als „Gründüngung“ zu benutzen, indem durch solchen „Fruchtwechsel“, solche „Wechselwirtschaft“, wieder eine Anreicherung an Stickstoff im Boden stattfindet.

Aber wenn auch solche Stickstoffquellen bei jungfräulichem Boden, wie in tropischen Ländern, sehr lange zur Unterhaltung einer Vegetation ausreichen, so werden doch damit bei intensiver Bodenkultur selbst unter guter Ausnutzung der tierischen und pflanzlichen Abfallstoffe nach vorliegenden Berechnungen nur ca. 30–40% des Gesamtbedarfs gedeckt, man ist also auf die Zufuhr weiterer erheblicher Stickstoffmengen angewiesen.

Andererseits kehrt aber keineswegs aller einmal vom Pflanzenleib gebundene Stickstoff nun auch wieder zum Boden zurück. Ganz abgesehen von den enormen Verlusten, welche das System der Schwemmkanalisation mit sich bringt, werden auch ungeheure Mengen Stickstoff, welche die Urzeit in den verkohlten Leibern vorweltlicher Pflanzen, in unseren Kohlenlagern, Braunkohle, Torf usw. angesammelt hat, bei der Verbrennung, weitere bei der Verwesung von Pflanzen- und Tierkörpern in Freiheit gesetzt und gehen somit dem

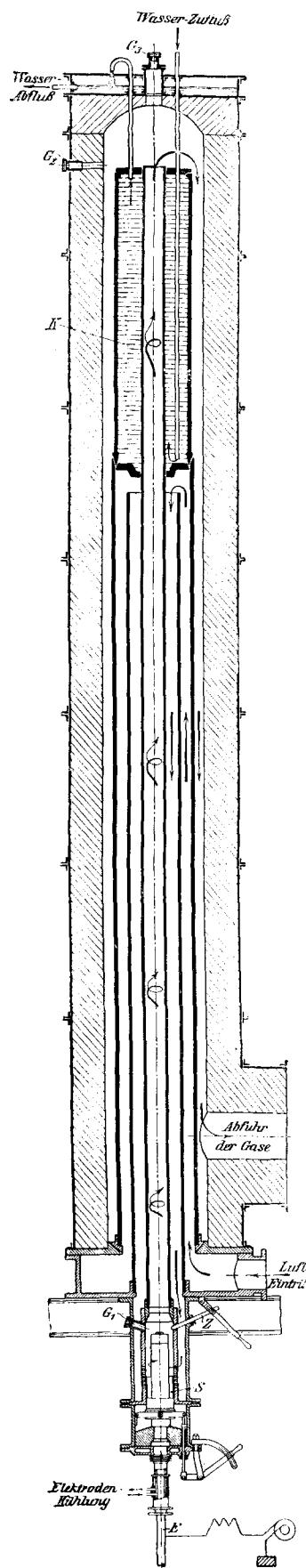


Abb. 2. Stickstoffofen im Schnitt.

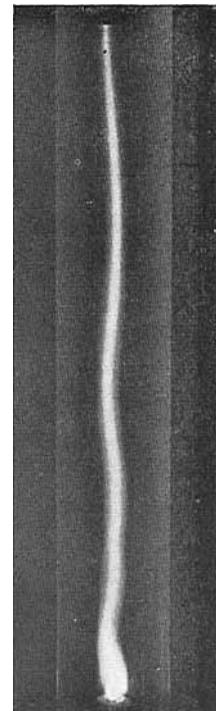


Abb. 3.  
75 cm langer Lichtbogen  
im Glasrohr.

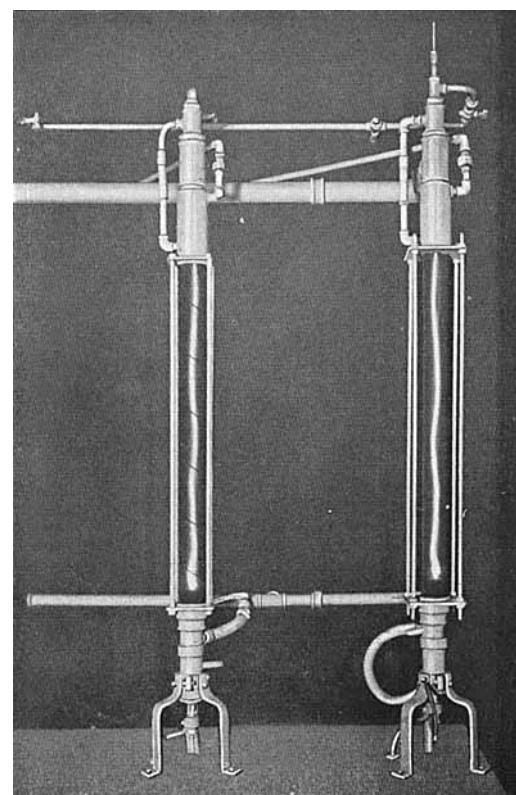


Abb. 1. Demonstrationsrohr.

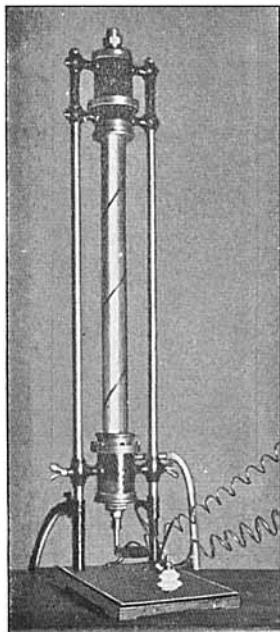


Abb. 4.  
Demonstrationsapparat neuerer  
Konstruktion.

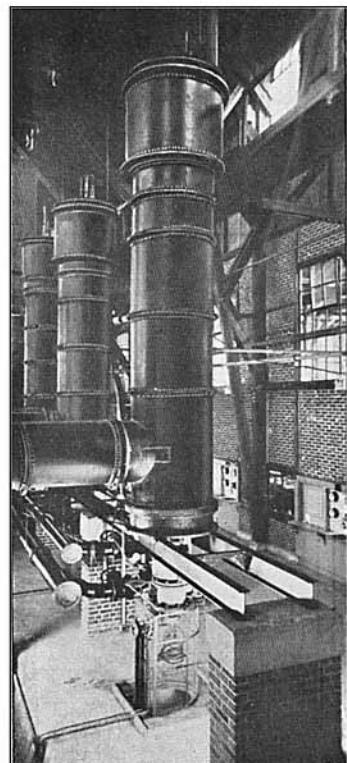


Abb. 6.  
Ofenraum der Versuchsfabrik  
bei Kristianssand.

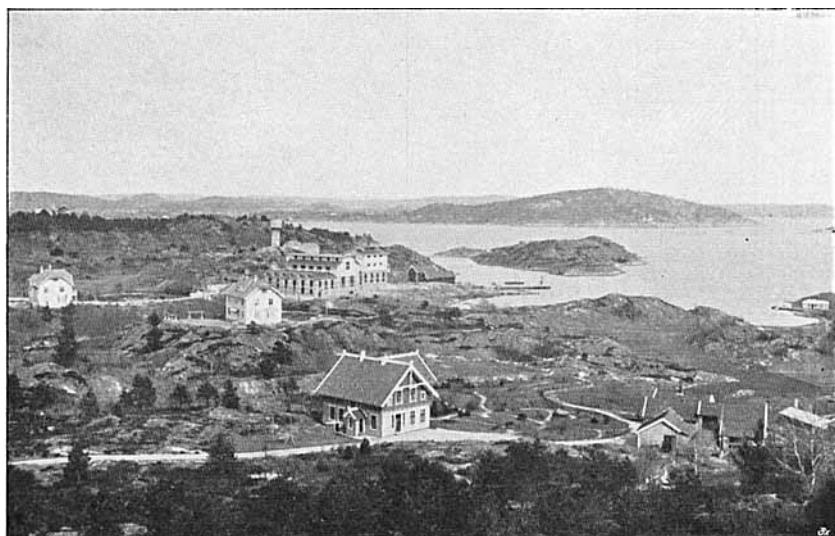


Abb. 5. Versuchsfabrik der Badischen Anilin- und Soda-fabrik bei Kristianssand  
in Norwegen.

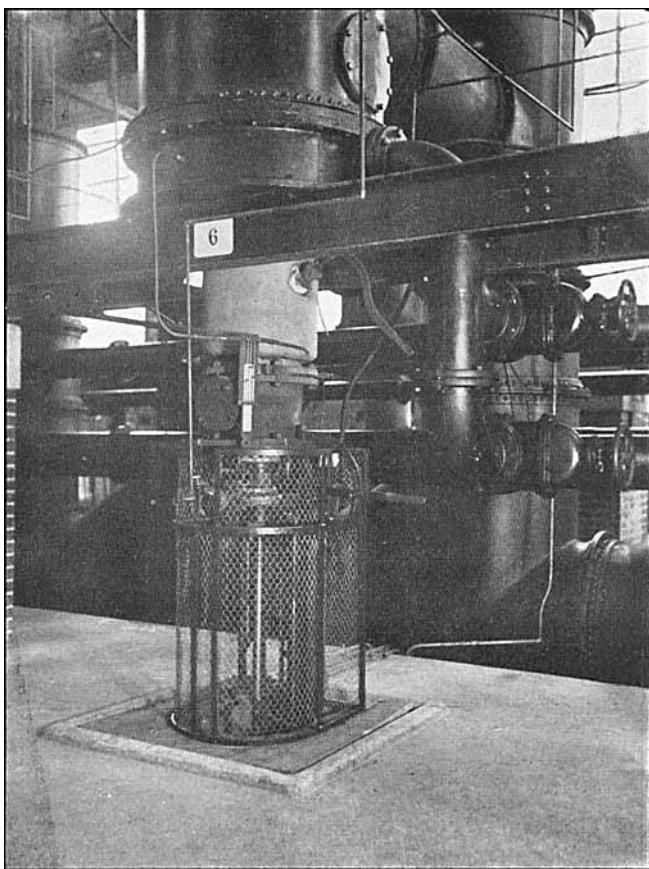


Abb. 7. Ofenraum der Versuchsfabrik bei Kristiansand.

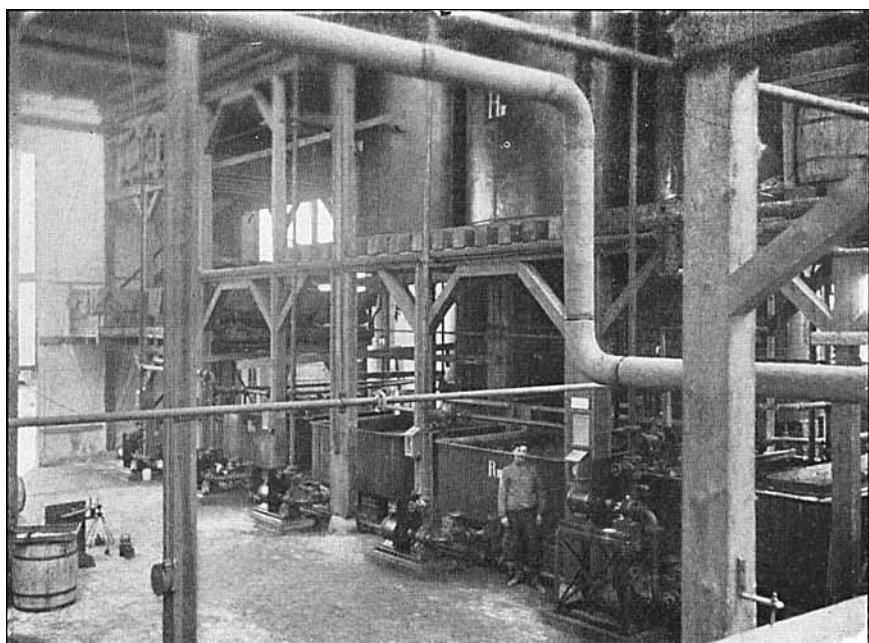


Abb. 9. Absorptionsraum der Versuchsfabrik bei Kristiansand.

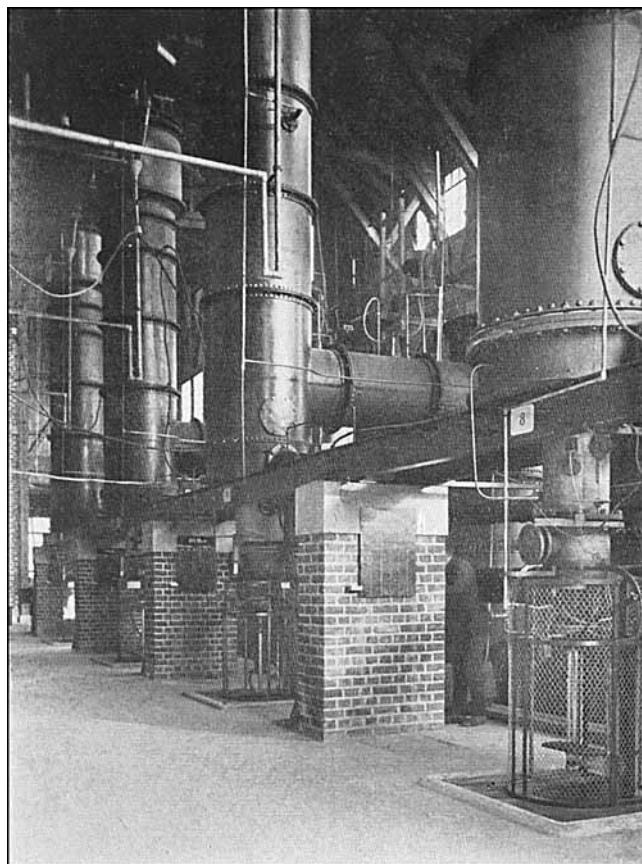


Abb. 8. Unterteil eines Ofens.

Boden direkt völlig verloren. Wiederum werden große Mengen gebundenen Stickstoffs in Form salpetersaurer Salze zur Darstellung von Schießpulver und Sprengmitteln verbraucht und bei deren Anwendung wieder in elementare Form übergeführt. Es ist daher von *B u n g e* das anscheinend paradoxe Wort gebraucht worden, daß jeder Schuß, gleichviel ob die Kugel trifft oder nicht, Leben vernichtet (eben zufolge des eintretenden Stickstoffverlustes).

Um so mehr ist die besondere Zufuhr von gebundenem Stickstoff zum Boden, sei es in Form von Ammoniumsalzen, sei es in Form von Salpeter, unerlässlich und von fundamentaler Bedeutung. Diese beiden Quellen sind nicht ganz gleichwertig.

Die Assimilation des Ammoniaks im Boden ist (nach *B e r t r a n d*) an verschiedene Bedingungen geknüpft, die für Salpeter wegfallen. Es wird meist angenommen, daß es vor der Aufnahme in den pflanzlichen Organismus durch den Einfluß der Bodenbakterien in salpetersaures Salz übergeht oder zum mindesten als Ammoniak selbst nur schwer assimilierbar ist. Der Übergang in salpetersaures Salz aber erscheint als ein unvollständiger, mit etwas Stickstoffverlust verbundener. Das schwefelsaure Ammonium wird länger im Boden zurückgehalten und wirkt langsamer, namentlich auch weniger gleichmäßig als der Salpeter. Es entwickelt seine beste Wirkung vor der Aussaat. Der Salpeter hingegen ist wirkungsfähiger als Decke bei der Keimung. Übereinkunftsgemäß wird der Wirkungswert des Ammoniakstickstoffs mit etwa 90% von demjenigen des Salpeterstickstoffs angesetzt; er sinkt aber bei Feldkulturen auf 75%<sup>3)</sup>. Der Jahresverbrauch an Ammoniumsulfat beträgt weniger als ein Drittel von dem des Salpeters.

Welches ist nun die fernere Zugänglichkeit dieser beiden Hauptquellen gebundenen Stickstoffs, des Ammoniaks wie der salpetersauren Salze?

Die Ammoniumsalze werden so gut wie ausschließlich als Nebenprodukt bei der Vergasung und insbesondere der Verkokung der Steinkohle und ähnlicher Materialien erhalten: der darin enthaltene Stickstoff wird auf diese Weise allerdings nur zu geringem Teil als Ammoniak gewonnen. Zurzeit erhält man in Deutschland jährlich aus 26 Mill. Tonnen Kohle ca. 260 000<sup>4)</sup> Tonnen schwefelsauren Ammoniums im Wert von 65 Mill. Mark. Es könnte dieses Quantum allerdings allein für Deutschland mehr als verfünfach werden, wenn alle deutsche Kohle (143 Mill. Tonnen [1907]) der Verkokung unterworfen werden würde, und nochmals auf das Drei- bis Vierfache dieser Zahl sich erhöhen, wenn man den Stickstoffgehalt der Kohle auf rationellere Weise als seither in Ammoniak überführen würde, wie es z. B. der Fall wäre, wenn man nach dem Vorschlage *M o n d s* die Kohlen mit Wasserdampf auf Wassergas verarbeiten würde. An eine solche Steigerung ist aber nicht zu denken, weil die Ammoniakgewinnung nicht Selbstzweck sein kann, sondern durch die Ausdehnung der Kokereien wie der Gaserzeugungsindustrie beschränkt ist<sup>5)</sup>. Der-

<sup>3)</sup> Arbeiten der D. Landwirtschaftsges. Heft 129, V, 239.

<sup>4)</sup> 1906: 235 000 t, davon 197 000 t durch Verkokung; der Rest stammt aus den Gasfabriken.

<sup>5)</sup> In England wird nach *N. C a r o* zurzeit 1 Mill. Tonnen Kohlen nach *M o n d* verarbeitet,

selbe Gesichtspunkt gilt für die neuerdings angestellten Berechnungen, welche Mengen Stickstoff man aus den sog. Waschbergen wie dem Torf gewinnen könne, und daß sich die Verarbeitung dieses letzteren in Norddeutschland weit verbreiteten Materials nach dem *M o n d* schen Verfahren auf Stickstoffverbindungen und Kraftgas lohnen würde<sup>6)</sup>).

Die zweite und wichtigste Quelle für gebundenen Stickstoff ist der Chilesalpeter oder das salpetersaure Natrium. Mit schier ungläublichem Staunen vernehmen wir heutzutage die Mär, daß die erste in Hamburg 1825 angekommene Schiffsladung dieses Produkts ins Meer versenkt wurde, weil man damit nichts anzufangen wußte. Ein nennenswerter Export aus Chile für landwirtschaftliche Zwecke hat erst Anfang der sechziger Jahre begonnen, er hat sich aber seitdem in derartig rasch aufsteigender Linie entwickelt, daß jetzt bereits nahezu 2 Mill. Tonnen jährlich (1908: 1 730 000 t<sup>8)</sup>) konsumiert werden, im Werte von über 350 Mill. Mark. Hier von beansprucht Deutschland allein ein Drittel (ca. 600 000 t, davon 450 000 t für die Zwecke der Landwirtschaft und 150 000 t für diejenigen seiner chemischen Industrie, für welche Salpeter ein völlig unentbehrliches Rohmaterial zur Darstellung von Explosivstoffen, Anilin- und Azofarben, Indigo, Celluloid und so fort bildet). Österreich - Ungarn konsumierte 1907 63 000 t. Die jährliche Steigerung des Weltbedarfs beträgt durchschnittlich mindestens 50 000 t; sie belief sich 1908 auf 72 000 t<sup>9)</sup>.

Der Bedarf ist aber ein wesentlich höherer. Es ist berechnet worden, daß, wenn Deutschland seine Stickstoffdüngung verdoppeln würde, es nicht nur seinen gesamten Bedarf an Getreide und Kartoffeln decken, sondern noch erhebliche Mengen für den Export erübrigen könnte.

Es kommt noch hinzu, daß in immer weiterem Umfang auch andere Länder mit Anforderungen herantreten müssen, deren Boden vorher unerschöpflich schien, oder deren Industrie sich entwickelt. So ist z. B. die amerikanische Einfuhr an Salpeter in den letzten zehn Jahren von 100 000 t auf 400 000 t gestiegen.

Dieser großen Nachfrage steht ein relativ begrenztes Vorkommen des Salpeters gegenüber. Zwar hat man seit alten Zeiten beschränkte Mengen davon als Umsetzungsprodukt tierischer Auswurfsstoffe an manchen Stellen der Erdoberfläche, wo eine intensive Bakterientätigkeit herrscht, so in Indien, gefunden, will auch z. B. in der Sahara in der Nähe der Oase Tuat Lager entdeckt haben, wie solche weiter in Kalifornien im Death Valley vorhanden sind, aber als abbauwürdig kommen fast ausschließlich die chilenischen, vor 1879 zu Peru und Bolivia

in Deutschland ist u. a. in Sodingen von *K a r l W a h l e n*, in Köln im Verein mit der Zeche *M o n d* eine *Mondgasgesellschaft* gegründet (*F r a n k*).

<sup>6)</sup> *F r a n k* erhielt aus 1 t Torf 40 kg Ammoniumsulfat, so daß die deutschen Torfmoore (ca. 2,1 Mill. ha) theoretisch 360 Mill. t Ammoniumsulfat liefern könnten.

<sup>7)</sup> Die deutsche Braunkohlenproduktion (1906: 65 Mill. t) ist hierbei nicht berücksichtigt.

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. 1909, Nr. 1.

<sup>9)</sup> Chem.-Ztg. 1909, Nr. 1.

gehörigen Lager in Betracht. Das Salpetergebiet (Pampa Salitrera) erstreckt sich dort zwischen dem 19. und 26. südlichen Breitgrade, namentlich im östlichen Teile des chilenischen Hügellandes, nach der Pampa de Tamarugal und der Wüste Atakama hin, in einer Entfernung von 55—75 km von der Küste und in einer Höhe von 1000 bis 1600 m über dem Meere. Der Salpeter findet sich daselbst unter einem Deckgebirge von meist 0,5—3 m Mächtigkeit, und zwar nicht etwa in reiner Form, sondern nur als salpeterhaltiges Gestein, Caliche genannt. Dasselbe muß mit Wasser ausgelaugt und aus der erhaltenen Lösung der Salpeter durch Kry stallisation gewonnen werden, eine Operation, welche an sich relativ einfach ist, in der dortigen Gegend aber wegen des Mangels an Wasser und Heizmaterial, sowie auch bei der Schwierigkeit der Gewinnung ausreichender Arbeitskräfte sich etwas verwickelter gestaltet.

Die zur Ausbeutung der Salpeterlager in Chile gebildeten Gesellschaften (etwa 62) hatten im Jahre 1905 ein Kapital von etwa 471 Mill. Mark, davon 62 Mill. deutsches Geld, investiert, und diese Industrie bringt dem chilenischen Staat zurzeit etwa 87 Mill. Mark an Ausfuhrzoll<sup>10)</sup> ein, d. i. weit mehr als die Hälfte seiner gesamten Einkünfte<sup>11)</sup>.

Manche dortige Vorkommen sind günstig gelegen und salpeterreich, so daß sie hohen, mühe losen Gewinn gewährleisten, wie speziell diejenigen in Tarapaca, andere sind salpeterärmer und daher schwerer und teurer auszubeuten. Aber gerade die ersten nähern sich am schnellsten der Erschöpfung, welche für den Bereich von Tarapaca schon etwa um das Jahr 1918 zu erwarten ist.

Die wiederholt ausgeführte Schätzung der Mengen des im ganzen in Chile noch vorhandenen Salpeters ist selbstredend nur eine annähernde und muß variieren, je nachdem, wie weit man salpeter arme Vorkommen und solche in abgelegenen Gegen den noch mit einbeziehen will, deren Gewinnung nur bei wesentlich höheren als den jetzigen Preisen möglich wäre. Auch ist nicht jede Schätzung als uninteressant zu betrachten<sup>12)</sup>. Die zuverlässigsten Zahlen ergeben ein Quantum von 65, ja selbst nur 50 Mill. Tonnen einerseits und 120 Mill. Tonnen andererseits. Wenn nun der Salpeterkonsum, wie nicht anders anzunehmen, jährlich weiter um min destens 50 000 t zunimmt, so wird selbst ein Quantum von 90 Mill. Tonnen ungefähr schon im Jahre 1942, also in 33 Jahren, ein solches von 120 Mill. Tonnen, in 42, ein solches von 50 Mill. Tonnen aber schon in 21 Jahren erschöpft sein.

Bereits seit Jahren bemerkt man dementsprechend im ganzen ein erhebliches Steigen der Salpeterpreise; die Tonne kostete nach vorliegenden Angaben 1900, 167 M; 1902, 183 M; 1904, 203 M;

1908, 207 M<sup>13)</sup>; (Im Jahre 1906 betrug der Preis vorübergehend sogar 231 M). Bei dem Mangel an Arbeitskräften, zufolge dessen die Löhne seit 1892 um 25% zugenommen haben, muß man annehmen, daß auch in nächster Zeit die Produktionskosten und damit die Gestehungskosten für Europa selbst bei verbesserten Transportverhältnissen nicht erheblich geringer werden.

Sir William Crookes sieht hiernach mit Rücksicht auf die ständige Zunahme der Menschenzahl der Erde in seinem Werk „The Wheat Problem“ (1899) die Erschöpfung des Weltvorrats an Salpeter in nicht mehr ferner Zeit voraus und bezeichnet sie als eine Angelegenheit von weit größerer Bedeutung als die Möglichkeit einer nahen Erschöpfung der britischen Kohlenfelder. Er spricht von einer bevorstehenden „Katastrophe“ und meint, man könne die Einzelheiten derselben nicht voraussagen, aber ihr Weg sei offenbar genug. Im Jahre 1935 werde eine Nachfrage nach Weizen in solcher Höhe vorhanden sein, daß zu ihrer Befriedigung unter Nutzbarmachung aller jetzt noch zum Anbau verfügbaren Bodenfläche der Ertrag eines Hektars im Verhältnis von 12,7 : 20 gestiegen sein müsse. Um dies zu erreichen, bedürfe man jährlich 12 Mill. Tonnen Salpeter mehr als das heutige Quantum von etwa 1,75 Mill. Tonnen. Mit anderen Worten: selbst wenn man annehmen wollte, es stünden 1935 noch 50 Mill. Tonnen Salpeter in Chile zur Verfügung, so würde dieses Quantum bei voller Deckung des Bedarfs dann schon in vier Jahren erschöpft sein.

Wir vermögen hiernach den Ausspruch von Crookes zu würdigen: „The fixation of atmospheric nitrogen is one of the greatest discoveries awaiting the ingenuity of chemists. It is certainly duply important in its practical bearings on the future welfare and happiness of the civilised races of mankind.“

Im nachstehenden ist nunmehr zu zeigen, wie weit jene Aufgabe heute gelöst ist.

Schon seit längerer Zeit finden wir eine Reihe hervorragender Chemiker mit Arbeiten beschäftigt, den Stickstoff aus der Luft chemisch zu binden. Hat man doch in der Luft unermäßliche Mengen des genannten Elements zur Verfügung. Man bedenke nur, daß das über 1 qm Boden befindliche Luftquantum rund 1 kg wiegt, und daß vier Fünftel hiervon Stickstoff sind, woraus sich berechnet, daß der Stickstoffgehalt der irdischen Atmosphäre rund 4000 Billionen Tonnen beträgt. Dem steht ein jetziger jährlicher Verbrauch von Salpeter entsprechend rund 300 000 t Stickstoff gegenüber. Wenn also überhaupt kein Ersatz des Stickstoffs stattfände, so würde seine chemische Bindung genügen, um den heutigen Salpeterbedarf der Welt während mehr als 14 000 Mill. Jahren zu decken.

Die Verfahren lassen sich in drei Gruppen ein teilen:

Einerseits sucht man Ammoniak direkt aus seinen Elementen Stickstoff und Wasserstoff darzustellen, die zu diesem Zweck erst beide eigens zu gewinnen sind.

Eine zweite Gruppe bezweckt die Bindung des

<sup>10)</sup> 51 M pro t wären bei 1,7 Mill. t 87 Mill. M.

<sup>11)</sup> Der durchschnittliche Gewinn wird pro t Salpeter auf 22 M geschätzt. Nach einer Angabe im Daily Consular and Trade Report (Nr. 3327) vom 10./11. 1908 belaufen sich zurzeit die Kosten frei an Bord des Schiffes pro t Salpeter auf 148,70 bis 171,30 M.

<sup>12)</sup> Diejenige der Delegacion fiscal vom Jahre 1908 beläuft sich auf 223 Mill. t.

<sup>13)</sup> Zurzeit (Januar 1909) ist der Preis allerdings niedriger.

gleichfalls vorher zu isolierenden Stickstoffs in Form von Stickstoff- oder Cyanmetallen, deren weitere chemische Umwandlung gleichfalls zu Ammoniak führt.

Die dritte Gruppe endlich erstrebt die direkte Oxydation des Luftstickstoffs und Überführung desselben in salpetersaures Salz u. dgl., wobei als Ausgangsmaterial die atmosphärische Luft direkt, ohne vorherige Isolierung des Stickstoffs, dient.

Die Darstellung des Stickstoffs aus der Luft ist heutzutage an sich unschwer ausführbar. So kann man die Luft über glühendes Kupfer leiten, wobei dies den Sauerstoff unter Bildung von Kupferoxyd zurückhält. In diesem Falle muß dann das Kupferoxyd wieder in der Hitze durch Reduktion, z. B. mittels Generatorgasen in Kupfer übergeführt werden, damit dies neu benutzt werden kann. Oder man kann durch Anwendung starker Kälte nach L i n d e die Luft verflüssigen und Stickstoff und Sauerstoff auf Grund ihrer verschiedenen Siedepunkte voneinander trennen. Immerhin sind diese Operationen von vornherein mit gewissen Kosten verbunden. Auch Wasserstoff steht der Technik unschwer zur Verfügung, indem er elektrolytisch gewinnbar ist und bei der in großem Umfang betätigten Elektrolyse von Chlorkalium- oder Chlornatriumlösungen sogar als Nebenprodukt auftritt. Für seinen Gestehungspreis ist aber die technische Verwertbarkeit der zugleich entstehenden Produkte (im letzteren Falle des Chlors und Alkalis) von ausschlaggebender Bedeutung.

Was nun zunächst die direkte Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff betrifft, so stellen sich derselben sehr große Schwierigkeiten entgegen, da diejenigen Temperaturen, bei denen eine solche Vereinigung schnell genug erfolgt, um praktisch in Frage zu kommen, zu gleicher Zeit umgekehrt eine weitgehende Zerlegung von Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff herbeiführen. Es läßt sich daher von den aufeinander wirkenden Gasen Stickstoff und Wasserstoff jeweils nur ein sehr kleiner Bruchteil zu Ammoniak vereinigen. Technisch brauchbare Resultate sind so seither nicht erreicht worden; das Problem entbehrt aber nicht eines großen Reizes.

Die zweite Gruppe von Verfahren beruht auf der Eigenschaft des Stickstoffs, sich mit gewissen Metallen zu Stickstoffmetallen oder mit Metall plus Kohle oder Kohlenstoffverbindungen von Metallen zu Cyanverbindungen einfacherer oder komplizierter Art zu vereinigen, welche Vereinigungsprodukte dann durch weitere chemische Umwandlung in die betreffenden Metalloxyde einerseits und Ammoniak andererseits (nebst Kohlensäure oder anderen Kohlenstoffverbindungen) gespalten werden können. Es handelt sich somit bei diesem Verfahren gleichzeitig, wenn schon nur indirekt, um eine Synthese von Ammoniak aus seinen Elementen. Die dargestellten Zwischenprodukte können aber auch Selbstzweck der Verfahren sein, und diese gehören insofern in den Bereich der industriellen Darstellung von Cyanmetallen, speziell von Cyankalium, das ja z. B. als Extraktionsmittel von Gold aus seinen Erzen von großer technischer Bedeutung ist.

Daß Cyankalium in den Hochofengasen auftritt und sich synthetisch aus Luftstickstoff, Kohle und Kaliverbindungen darstellen läßt, hat B u n -

s e n schon anfangs der vierziger Jahre des vorigen Jahrhunderts anlässlich seiner Hochofenstudien gefunden. Er hat auch damals bereits Versuche zur technischen Verwertung dieser Reaktion in Grenelle, später Newcastle veranlaßt, die indes unrentabel blieben. Leichter als mit Kalium erhält man analoge Resultate mittels Bariumverbindungen, wie im Jahre 1862 von M a r g u e r i e und S o u r d e v a l konstatiert wurde. Erhitzt man ein Gemisch von Kohlenstoff und Bariumcarbonat zur Rotglut und leitet Stickstoff über, so erhält man reichliche Mengen von Cyanbarium und kann durch weitere Umwandlung desselben Ammoniak gewinnen und gleichzeitig Baryt regenerieren, welcher dem Kreisprozeß neu zugeführt werden kann.

Andererseits hat z. B. metallisches Titan die Eigenschaft, Stickstoff zu Titanstickstoff oder dem sog. Cyanstickstofftitan zu binden (St. Claire-Deville und W ö h l e r , 1857), welche Verbindungen gleichfalls unter Gewinnung von Ammoniak spaltbar sind, und wobei Titanverbindungen regeneriert werden, die dann fortlaufend wieder verwendet werden können.

Beide Arten von Verfahren sind von der Badischen Anilin- und Soda-fabrik in neuerer Zeit bearbeitet worden.

Bei der oben besprochenen Einwirkung von Stickstoff auf das Gemisch von Kohle und Bariumcarbonat oder auf die Kohlenstoffverbindung des Bariums, das Bariumcarbid, beobachteten F r a n k - Berlin und N. C a r o - L o d z im Verein mit R o t h e - Hamburg, daß neben Cyanbarium überwiegende Mengen einer anderen Substanz entstehen, welche sich von letzterem durch einen Mindergehalt an Kohlenstoff unterscheidet und den Namen Bariumcyanamid führt. Es gelang sodann der auf Initiative von Siemens & Halske mit der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt und Dr. F r a n k gegründeten Cyanidgesellschaft, einer Anregung von P f l e g e r folgend, das Bariumcarbid durch das bekannte Calciumcarbid zu ersetzen, dessen Herstellung gemäß den berühmten Arbeiten M o i s s a n s und W i l s o n s unter dem Einfluß der elektrischen Glühhitze aus Kohle und Kalk leicht möglich ist. Hierbei ergab sich das eigentümliche Resultat, daß eine Bildung von Cyanmetall überhaupt nicht eintrat, und das Hauptprodukt aus einer dem Bariumcyanamid analogen Verbindung, dem Calciumcyanamid, im Gemisch mit graphitischem Kohlenstoff, bestand. Man erhielt so eine mit Kalk und Kohle verunreinigte, schwarz gefärbte, unangenehm riechende Masse mit etwa 20% fixiertem Stickstoff. Die gleiche Substanz konnte auch durch Verwendung von Calciumcarbid bildenden Gemischen von Kalk und Kohle erhalten werden.

Ein ähnliches Produkt, den sog. Stickstoffkalk, gewann P o l s e n i u s durch Ausführung des beschriebenen Prozesses bei Anwesenheit geringer Mengen von Chlortcalcium, wodurch eine Herabminderung der sehr hohen Reaktionstemperaturen erreicht werden konnte. Gewisse andere Zusätze haben eine ähnliche Wirkung.

Diese Produkte lassen sich durch Behandeln mit überhitztem Wasserdampf unter Bildung von Ammoniak spalten, und es liegt somit eines der gewünschten Verfahren zur indirekten Synthese von Ammoniak vor. Dasselbe ist zugleich von Inter-

esse für eine Reihe von aus Kalkstickstoff oder mit dessen Hilfe weiter erhältlichen Verbindungen: Cyanalkalien, Harnstoff, Dicyandiamid, Ferrodur usw. Weiter hat sich gezeigt, daß der Kalkstickstoff als solcher schon die Eigenschaften eines Düngemittels hat, indem er auch im Boden unter dem Einfluß von Bakterien und Atmosphärlinien unter Ammoniabildung zerfällt. Wie Ammoniakdünger muß er einige Zeit vor der Aussaat dem Boden einverlebt werden, anderenfalls können schwere Schädigungen der Ernte eintreten. Nach den vorliegenden Angaben ist seine Anwendbarkeit auf bestimmte (schwere, absorptionsfähige) Böden<sup>14)</sup> und Pflanzenarten beschränkt. Die Mitteilungen über seine quantitative Wirkung weichen zum Teil voneinander ab. Das Gesamtergebnis von Wagners Untersuchungen geht<sup>15)</sup> dahin, daß der Landwirt für das Kilo Stickstoff im Kalkstickstoff nicht mehr als 80% vom Preise des viel bequemer anzuwendenden und für die weitaus meisten Verhältnisse besser passenden Chilesalpeters bzw. des Luftsalpeters bezahlen wird.

Auf die technische Entwicklung dieses Gebietes sind seit einigen Jahren große Hoffnungen gesetzt worden, und eine eifrige Propaganda hat zur Gründung einer ganzen Anzahl von meist noch im Bau begriffenen Unternehmungen geführt. Es würde verfrüht sein, der Entwicklung, welche diesem Industriezweig beschieden sein mag, schon heute eine bestimmte Prognose zu stellen. Auch bleibt wohl noch dahin gestellt, ob der Kalkstickstoff selbst oder erst daraus herzustellendes Ammoniumsulfat (sofern diese Herstellung überhaupt mit Nutzen möglich ist) das als Düngemittel zu verwendende Endprodukt dieser Industrie sein wird. Von Interesse ist in letzterer Beziehung die Mitteilung, daß in Piano d'Orta, der ersten errichteten Kalkstickstofffabrik, bereits eine Anlage gebaut ist, um ihn statt im Boden fabrikatorisch in (schwefelsaures) Ammoniak überzuführen, und daß eine andere solche Anlage von der North Western Cyanamide Company in Erwägung gezogen wird (vgl. The financial Times vom 30./12. 1908 über die Generalversammlung der Alby United Carbide-Factories)<sup>15a)</sup>.

Der dritte Weg, den Stickstoff in gebundene und technisch verwendbare Form überzuführen, ist derjenige seiner direkten Oxydation unter Erzeugung von Stickoxyd bzw. schließlich Salpetersäure und Salpeter. Wenngleich der Stickstoff, wie erwähnt, ein sehr wenig zu chemischen Umsetzungen geneigter Körper ist, so läßt er sich immerhin unter gewissen Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden. Die zunächst entstehende Oxydationsstufe ist das Stickoxyd, ein farbloses Gas, dessen Molekül sich aus gleichviel Atomen Stickstoff und Sauerstoff zusammensetzt. Beim Vermischen mit Sauerstoff oder mit Luft wird dasselbe gelbrot unter Entstehung einer höheren Oxydationsstufe, des Stickstoffdioxys, deren atomistische Zusammensetzung wiederum durch ihren Namen angedeutet wird, und die sich dann in noch weiter zu besprechender Weise

in Salpetersäure umwandeln oder sonstwie technisch verwerten läßt.

Als Mittel zur direkten Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff zu Stickoxyd dient zunächst hohe Temperatur.

Dieser Vereinigung sind indes Schranken gesetzt durch den Umstand, daß die gleiche Hitze, welche die Vereinigung bewirkt, auch wieder eine eben so weitgehende Zersetzung herbeiführen kann. Es besteht für jede Temperatur ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen Stickoxyd einerseits und dem Stickstoff-Sauerstoffgemisch andererseits, das bei dieser Temperatur nicht überschritten werden kann. Nur unter etwa 1200° ist einmal gebildetes Stickoxyd gegen Hitze praktisch beständig. Bei dieser Temperatur ist aber auch seine Bildung aus den Elementen eine nur geringfügige. Selbst eine Temperatur von 1500° vermag nur 0,1% des Stickstoffs der Luft in Stickoxyd umzuwandeln, und es sind weit höhere Temperaturen erforderlich, um diese Oxydation ergiebiger zu gestalten. Wir verfügen in dieser Beziehung über sehr eingehende Arbeiten von Muthmann und Hofer und besonders von Nernst und Schülern, aus denen hervorgeht, daß bei 2200° 1%, bei 2571° 2%, bei 2854° 3%, bei 3327° 5% Stickstoffoxyd entstehen<sup>16)</sup>. Hieraus ergibt sich als Bedingung einer technisch ausgiebigeren Erzeugung von Stickoxyd mittels Hitze die Anwendung einer möglichst hohen Temperatur und ein überaus beschleunigtes Wiederabkühlen des Gases, um soweit als möglich Rückzersetzung zu verhüten.

Es hat nicht an Vorschlägen gefehlt, und die selben setzen sich auch in der neuesten Literatur noch fort, das Erhitzen der Luft durch geeignete Brennstoffe zu bewirken. In dieser Richtung bewegen sich Arbeiten von Pawlikowsky, Haesuer, Brünler und Ketteler u. a.; Arbeiten, welche alle daran kranken, daß es einerseits sehr schwer ist, auf diesem Wege wirklich hohe Temperaturgrade zu erreichen, und daß andererseits die gasförmigen Reaktionsprodukte mit enormen Mengen der Verbrennungsprodukte der angewandten Brennmaterialien und speziell mit Wasserdampf vermischt sind, die ihre Konzentration in nachteiliger Weise herabmindern und ihre rasche Kühlung erschweren. Die Bildung von Wasserdampf vermeidet ein hierher gehöriges Verfahren von Haber, welches die bekanntlich große Hitze einer unter Druck in Luft brennenden Kohlenoxydflamme verwendet.

Das zweite Mittel zur Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff ist die Elektrizität. Bis zum Jahre 1781 reicht die Beobachtung zurück, welche Cavendish und ziemlich gleichzeitig mit ihm Priestley 1784 veröffentlichten, daß in überschüssiger Luft verbrennender Wasserstoff kein reines, sondern salpetersäurehaltiges Wasser liefert. 1785 zeigte dann Cavendish, daß sich der gesamte Stickstoff eines Luftquantums ver-

14) Auf sauren Humus- und Sandböden wie auf Hochmoorböden ist er nicht anwendbar.

15) Nach gefl. Privatmitteilung.

15a) Nach neuesten Nachrichten geschieht dies auch bei weiteren Anlagen.

16) Die Gleichgewichtskonstante ist durch die Gleichung:

$$K = \frac{C_2(NO)}{C(O_2) \cdot C(N_2)}$$

bestimmt.

brennen läßt, wenn man die nötige Menge Sauerstoff zugibt und reichliche Mengen von Energie in Form von elektrischen Funkenentladungen auf das Gemenge wirken läßt. Leicht läßt sich diese Vereinigung experimentell in einer Eudiometerröhre zeigen, deren Absperrflüssigkeit durch den Lackmusfarbstoff blau gefärbt ist, sich aber beim Durchschlagen elektrischer Funken durch das abgeschlossene Quantum Luft zufolge der Bildung von Salpetersäure rasch rot färbt. Mit Hilfe der Elektrizität vermag man einerseits besonders leicht hohe Temperaturgrade von über 3000° zu erzielen, andererseits aber kann sie auf die zu vereinigenden Gase auch eine spezifische Wirkung ausüben. Die Bildung von Stickoxyd aus seinen Elementen ist unter dem Einfluß sowohl von dunklen elektrischen Entladungen als auch von Funkenentladungen wie schließlich von elektrischen Lichtbögen zu beobachten. Das Auftreten dieses Vorgangs bei den elektrischen Entladungen in der Atmosphäre wurde bereits oben erwähnt. Selbstredend ist die Technik auf die besondere Erzeugung von Funkenstrecken oder Lichtbogen angewiesen. Auf diesem Gebiete hat sich im letzten Jahrzehnt eine außerordentlich intensive Tätigkeit in wissenschaftlicher wie technischer Richtung entfaltet. Von den diesbezüglichen Arbeiten seien hier diejenigen von Crookes (1897), Lord Rayleigh (1897), Lepel, Guye und Naville, McDougall & Howles, Kowalski und Moscicki, Brode, Pauling, Le Blanc und Nürenen, Birkeland und Eydé und Schönherr erwähnt. Eine erschöpfende Darlegung der bis heute von den verschiedenen Gesellschaften, darunter Genfer und Freiburger Studiengesellschaft, Atmospheric Products Co., Niagara-Falls, N.-Y., der Norsk Hydroelectrisk Kvaestof-Cie., Badische Anilin- und Soda-fabrik, Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H. Gelsenkirchen (Anlage bei Innsbruck) u. a. praktisch erreichten Resultate ist hier weder möglich, noch beabsichtigt, es können nur die wichtigsten Entwicklungsstufen besprochen werden.

Die eine Kategorie von Arbeiten beruht auf der Annahme, man müsse behufs guter Ausnutzung der elektrischen Energie diese auf zahlreiche kleine Funken- oder Lichtbogenentladungen verteilen. Hierhin gehört u. a. das Verfahren von Bradely und Lovejoy in der gegen Ende des vorigen Jahrhunderts in Amerika unter Benutzung der Wasserkräfte des Niagarafälles mit einem Kapital von 1 Mill. Doll. gebildeten Atmospheric Products Co. Sie verwendeten dort u. a. eiserne Zylinder von 1,5 m Höhe und 1,25 m Durchmesser, in deren Achse eine Stahlwelle rotierte, die in 23 übereinander befindlichen Zonen je 6 mit Platinspitzen versehene Elektrodenarme trug. Der Mantel des Gehäuses bildete die andere Elektrode und enthielt eine gleich große Zahl von den erst bezeichneten gegenüber stehenden Platindrähten als Polen. Beim Rotieren der Trommel bewegten sich die entsprechenden inneren und äußeren Platinspitzen dicht aneinander vorbei und entzündeten Funkenstrecken, die sich zunächst verlängerten, um dann abzureißen und neu zu entstehen. Unter Verwendung eines Gleichstroms von 10 000 Volt Spannung wurden so 414 000 Lichtbögen in der Minute erzeugt und gelöscht. Die hindurchgeleitete Luft

hatte Gelegenheit, möglichst viele Lichtbögen mit möglichst kleinen Querschnitten bei möglichst großer Länge zu durchstreichen, sich also rasch zu erhitzen und ebenso rasch wieder abzukühlen. Die erreichten Ausbeuten betragen nach Muthmann pro Kilowattjahr 430 Kilo Salpetersäure. Der Betrieb mußte aber bei diesem relativ geringen Ausbeuten wegen zu großer Kompliziertheit und Empfindlichkeit der überdies kostspieligen Apparate im Sommer 1904 wieder eingestellt werden.

Der erste technische Erfolg auf diesem Gebiete wurde 1903 erreicht durch Prof. Christian Birkeland in Christiania, im Verein mit dem norwegischen Ingenieur Samuel Eydé. Die Öffentlichkeit verdankt die ersten eingehenderen Mitteilungen hierüber einerseits Edström (Vortrag auf dem internationalen Elektrikerkongreß, St. Louis, 1904)<sup>17)</sup> und Otto N. Witt (Vortrag anlässlich der Eröffnung des neuen technisch-chemischen Instituts der Technischen Hochschule zu Charlottenburg), andererseits Herrn Birkeland selbst gelegentlich seines Vortrags in London in der Faraday Society (1906). Birkeland ging aus von der bereits bekannten Erscheinung, daß ein durch Wechselstrom gebildeter Flammenbogen zwischen den Polen eines Magneten oder durch Gleichstrom erzeugten Elektromagneten zu einer Scheibe, oder richtiger während jeder Halbperiode zu einer halben Scheibe auseinandergeblasen wird. Für das Auge entsteht dadurch der Eindruck einer ruhig brennenden Sonne. Birkeland und Eydé schlossen diese in einen flachen eisengepanzerten Ofen aus feuерfestem Ton ein, durch welchen sie einen kräftigen Luftstrom leiteten. Die Dimensionen dieser Ofen haben allmählich so vergrößert werden können, daß jetzt in einem einzigen Apparat bei einer Stromspannung von z. B. 5000 Volt 700 und mehr Kilowatt (entsprechend nahezu 1000 HP), 100 mal mehr als bei der Atm. Prod. Co. zur Entwicklung gebracht werden und so eine leuchtende Sonne von etwa 2 m Durchmesser erzeugt wird. Birkeland und Eydés Resultate traten hierdurch in bemerkenswertem Gegensatz zu den vielen früheren Arbeiten, welche zufolge des für jede einzelne Entladung sehr geringen Stromverbrauchs eine außerordentlich große Zahl von Einzellementen erforderten, die der gleichmäßigen Stromverteilung sehr große Schwierigkeiten boten. Die Ausbeute an Oxyden des Stickstoffs war hiernach so bedeutend, daß eine technische Ausbeutung des Verfahrens sehr aussichtsreich erschien.

Auch in der Badischen Anilin- und Soda-fabrik war das Problem der chemischen Bindung des Luftsstickstoffs frühzeitig in seiner Wichtigkeit erkannt und zumal seit dem Jahre 1897, als die Lösung der wirtschaftlich so bedeutenden Aufgabe der technischen Darstellung des synthetischen Indigos gelungen, unter der Leitung von Heinrich von Brunk mit der an ihm bekannten unermüdlichen Tatkraft in Angriff genommen worden. In Verfolg solcher Arbeiten gelang es 1905 Otto Schönherr ein Verfahren aufzufinden und in Gemeinschaft mit Ingenieur Heßberg technisch auszuarbeiten, welches in überraschend einfacher Weise wiederum mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens,

<sup>17)</sup> Diese Z. 18, 217 (1905).

die gestellte Aufgabe löste und sich im Vergleich zu demjenigen von Birkeland-Eyde als technisch noch vorteilhafter darstellt. Das Verfahren ist nicht etwa eine Weiterbildung desjenigen von Birkeland-Eyde, wie zuweilen fälschlich vermutet wird, sondern ein durchaus eigenartiges und selbständiges. Herr Schönherr hat darüber bereits selbst auf der vorjährigen Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Jena und ausführlicher vor kurzem in Berlin vor dem Elektrotechnischen Verein berichtet<sup>18)</sup>. Statt den elektrischen Lichtbogen durch Einwirkung starker Magnete zu einer sonnenförmigen Scheibe in die Breite zu blasen, erzeugt er denselben im Innern eines Eisenrohres von relativ geringem Durchmesser, durch welches zugleich Luft geleitet und so mit dem Lichtbogen in Berührung gebracht wird. Die Entwicklung des Lichtbogens vollzieht sich hierbei ohne jede Inanspruchnahme magnetischer Kräfte in einer eigenartigen Weise. Bei der Zündung entsteht der Lichtbogen im ersten Augenblick im unteren Teil des metallenen Rohres, zwischen diesem selbst, das als die eine Elektrode dienen kann, und einer zweiten Elektrode, die sich, isoliert, im unteren Ende des Rohres in nur wenig Millimeter Entfernung befindet. Der Lichtbogen wird aber alsbald von dem Luftstrom, der zweckmäßig in tangentialer Bewegung eingeführt wird, emporgetragen, so daß er den zentralen Teil der Luftmasse in der Achse des Rohres ausfüllt und nun erst in weiter Entfernung von der unteren Elektrode die Rohrwand oder das obere zur Ableitung der Gase dienende Rohrende oder eine besondere Gegenelektrode erreicht. Man kann bei Verwendung letzterer das Rohr auch aus nicht leitendem Material wählen, indem man für besondere Zündung, z. B. durch eine eingelegte Drahtspirale, sorgt. Man erhält so eine — im Gegensatz zu dem in freier Luft gebildeten, äußerst leicht auslöschenbaren Bogen — vollkommen stetig in der Achse des Rohres ruhig brennende Lichtsäule von äußerst intensiver Lichtwirkung, die man z. B. durch eine in der Wandung des Rohres befindliche, mit Glimmer verschlossene Schauöffnung betrachten kann. In diesem zentralen Lichtbogen wird die eingeleitete Luft teilweise in Stickoxyd verwandelt, und dies wird zu folge der ständigen Berührung mit dem äußeren Luftpantel rasch gekühlt und so vor Rückzersetzung bewahrt. Unterstützt wird die Abkühlung dadurch, daß zugleich der obere Teil des Rohres mit Wasser gekühlt wird. Die entweichenden Gase enthalten das Stickoxyd in reichlich anderthalbfacher bis nahezu doppelt so großer Konzentration (ca. 2%) wie bei Birkeland-Eyde.

Die Einführung der Luft in das Rohr kann in der allverschiedensten Weise erfolgen. So ist es — um einige Beispiele anzuführen — für das Wesen des Verfahrens gleichgültig, ob das Gas zwischen der einen Elektrode und dem Rohr hindurchgeführt wird, ob es ganz oder teilweise erst jenseits der Elektrode in das Rohr eintritt, ob es in dasselbe an einer Stelle oder an mehreren, ob es allseitig durch einen oder mehrere Schlitze, oder durch zahlreiche Öffnungen, die über einen Teil der Oberfläche des Rohres oder über die Ge-

samtfläche verteilt angeordnet sein können, oder durch Spalten, die das Rohr der ganzen Länge nach durchziehen, eingeführt wird. Die Luft kann durch die Öffnungen senkrecht oder zweckmäßig schräg zur Achse eingeführt werden. In allen Fällen ist es vorteilhaft, wenn die Gase in wirbelnder Bewegung durch das Rohr hindurchstreichen.

Man ist nach diesem Verfahren imstande, außerordentlich große elektrische Energien durch ein einziges Rohr zu senden. Schon der Versuchsaufbau, den ich Ihnen hier vorführen kann (vgl. Abbildungen 1, 3 und 4), arbeitet bei einer Spannung von ca. 5000 Volt mit einer elektrischen Energie von etwa 5,5 HP. Die Versuchsofen in Christianssand wurden mit etwa 600 HP bei 4200 Volt Spannung gespeist und voraussichtlich werden tausendpferdige Öfen, wie sie schon probiert worden sind, den Typ der Zukunft bilden; aber auch solche für 2000 Pferdekräfte erscheinen konstruierbar. Der Lichtbogen erreicht im tausendpferdigen Ofen eine Länge von 7 m, die durchzuleitende Luftmenge beläuft sich dabei auf stündlich 1100 cbm.

Durch das beschriebene Verfahren wird mit dem früher befolgten Prinzip, die Gase so kurz als möglich mit der elektrischen Flamme in Berührung zu bringen, gebrochen, indem das Durchstreichen des Rohres und somit die Berührung mit dem Lichtbogen hier naturgemäß eine relativ nicht unerhebliche Zeit beansprucht.

Eine praktische Konstruktion des Ofens ist aus der beigefügten Abbildung 2 ersichtlich. Die Luft tritt in das Rohr im Großen durch mehrere übereinander befindliche Reihen tangential gebohrter Öffnungen, über welche ein verstellbarer Schieber gleitet; letzterer gestattet durch die Regelung der Luftzufuhr zugleich die Länge des Lichtbogens zu regulieren. Die untere Elektrode ist hohl, kühlbar und enthält einen zentralen Eisenstab, welcher in dem Maße, als allmählich eine übrigens nicht sehr bedeutende Verflüchtigung des Eisens durch die Hitze des Lichtbogens eintritt, in sehr einfacher Weise nachgeschoben wird. Ein angeschalteter Zündhebel oder noch einfachere Vorrichtungen genügen, um bei einem zufälligen Erlöschen des Lichtbogens (das übrigens kaum je eintritt), die Neuzündung zu bewirken. Durch Erdung des Ofengehäuses ist eine gefahrlose Handhabung solcher Vorrichtungen gewährleistet. Die Gase streichen aus dem Rohr zunächst durch einen ausgemauerten Kanal, der die inneren Teile konzentrisch umgibt, abwärts und heizen hier zugleich die zur Umwandlung bestimmte Luft nach dem Prinzip des Gegenstroms noch auf eine ziemlich hohe Temperatur. Die Apparatur ist, wie man sieht, eine überaus einfache, und sie ist zugleich dauerhaft. Man kann gewöhnliche eiserne Röhren verwenden, bedarf keiner beweglichen Teile und keiner kostspieligen Elektromagneten, und erreicht eine große Betriebssicherheit.

Obwohl in diesem Verfahren im Lichtbogen nur sehr wenig elektrische Energie verloren geht, so dienen doch nur wenige Prozente der Gesamtzufuhr an elektrischer Energie zur chemischen Umwandlung, der übrige Teil wird in Hitze verwandelt. Man kann diese aber sehr wirksam ausnutzen, 30% davon liefern heißes Wasser, 40% werden zur

<sup>18)</sup> Elektrotechn. Zeitschr. 1909, S. 365 u. 397.

Kesselfeuerung verbraucht, 10% müssen durch Kühlung weggenommen werden, nur 17% sind Strahlungsverluste. Man bedarf daher zum Eindampfen der Calciumnitratlaugen keiner besonderen Wärmequellen mehr.

Über die chemische Wirksamkeit eines elektrischen Lichtbogens der vorbeschriebenen Art liegen bemerkenswerte Untersuchungen vor. Auf Grund der Brodetschen Feststellung, daß die innere Zone des in Luft brennenden Lichtbogens die heißeste und die Bildungszone für das Stickoxyd ist, während in der äußeren Zone Rückwärtsersetzung eintritt, empfehlen Grau und Rupp, die Reaktionsgase aus der innersten heißesten Zone desselben durch gekühlte Capillaren oder enge Röhren abzusaugen. H a b e r und K ö n i g haben festgestellt, daß die Verwendung einer stärkeren Luftverdünnung, z. B. einer solchen von nur 100 mm Druck, im Verein mit einer äußeren Kühlung, in Röhren, deren Lumen durch die elektrische Lichterscheinung ganz ausgefüllt ist, die Konzentration der austretenden Gase an Stickoxyd auf bis zu ca. 10% zu erhöhen gestattet. Da der angewandte Lichtbogen hier eine verhältnismäßig niedrige Temperatur besitzt, so muß, was H a b e r und K ö n i g hervorheben, hier die Reaktion mit auf spezifisch elektrischen Ursachen (wie Ionenstößen) beruhen. Das Verfahren ist daher theoretisch von großem Interesse; über seine praktische Ausführbarkeit müssen weitere Versuche entscheiden.

In Übereinstimmung mit der Theorie steigt ferner die Stickoxydausbeute, wenn man statt der atmosphärischen Luft ein Gemisch derselben mit Sauerstoff bzw. ein hälftiges Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff verwendet. H a b e r und K ö n i g gelangten so sogar zu Gasen mit einem Gehalt von über 14% Stickoxyd. Indes wird der so erreichbare Vorteil durch den Nachteil der Gewinnungskosten des Sauerstoffs und den Umstand, daß auch von ihm wegen der immer noch unvollkommenen Umwandlung der Gase der größere Teil verloren geht, wieder illusorisch. Auch die Idee, die unverbrauchten Gase nach entsprechender Auffrischung im Kreislauf wieder dem Lichtbogen zuzuführen, ferner die Anregung von Siemens & Halske und neuerdings von Sir William Ramsay, die technische Trennung von Stickstoff und Sauerstoff der Luft besonders vorteilhaft zu gestalten dadurch, daß ersterer dem Kalkstickstoff, letzterer dem Luftsalpeterverfahren zugeführt werde, dürften fromme Wünsche bleiben, denn „hart im Raume stoßen sich die Sachen.“

Es verdient Erwähnung, daß der nach dem Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-fabrik dargestellte elektrische Lichtbogen auch elektrische Wellen aussendet, und daß sich aus dieser Beobachtung eine neuen, von der Badischen Anilin- und Soda-fabrik zu Patent angemeldeten Verfahren zur vorteilhaften Erzeugung von für die drahtlose Telegraphie geeigneten Schwingungen sehr hoher Frequenz und Regelmäßigkeit entwickelt hat<sup>18a)</sup>.

Mit der Oxydation des Stickstoffs zu Stick-

<sup>18a)</sup> Über ein weiteres Verfahren der Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft Gelsenkirchen hat Herr Dr. Franz Russ, Wien, in diesen Tagen näheres mitgeteilt (Chem.-Ztg. 1909, 482). Dasselbe be-

oxyd erreicht bei allen diesen besprochenen Verfahren die eigentliche Stickstoffverbrennung ein Ende. Sobald die Temperatur der Gase alsdann unter eine gewisse Grenze (600° etwa) gesunken ist, beginnt sich das Stickoxyd mit dem Sauerstoff der überschüssigen Luft zu Stickstoffdioxyd zu vereinigen. Weiter aber geht diese freiwillige Oxydation nicht; um Salpetersäure zu erhalten, bedarf es einer weiteren Umsetzung.

Es ergibt sich nun die weitere Aufgabe, diese Oxyde des Stickstoffs in marktfähige Ware überzuführen, d. i. entweder in freie Salpetersäure bzw. salpetersaures Salz oder in salpetrigsaures Sals (Nitrit); auch eine direkte Gewinnung von Stickstoffdioxyd als solchem erscheint möglich.

Bekanntlich stellt man sowohl Salpetersäure wie Nitrit aus salpetersaurem Salz eigens durch chemische Umsetzungen dar. Salpetersäure, für welche in der Industrie ein erheblicher Bedarf (in Sprengstofffabriken, zur Darstellung der verschiedenen Pulversorten, des Celluloids, von Kunstseide, in der Teerfarbenindustrie usw.) vorhanden ist, gewinnt man aus Salpeter durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure. Natriumnitrit, welches speziell bei der Darstellung von Teerfarbstoffen Verwendung findet, erhält man aus Natriumnitrat und metallischem Blei, das diesem ein Atom Sauerstoff entzieht. Beide Produkte haben daher auch einen höheren Handelswert als Salpeter, der Stickstoff in der konz. Salpetersäure etwa den zweieinhalb fachen, derjenige im Nitrit etwa den anderthalbfachen als der Stickstoff im Salpeter.

Es erscheint hiernach am vorteilhaftesten, aus den Produkten der Stickstoffverbrennung Salpetersäure und Nitrit herzustellen. Da aber deren Konsum ein beschränkter ist (die Jahresproduktion an Nitrit entspricht z. B. nur ca. 12 000 HP), so ist und bleibt es die Aufgabe jeder Großfabrikation, den gebundenen Stickstoff in der Hauptsache in den nach unseren obigen Betrachtungen in unbeschränkten Mengen verwendbaren Salpeter selbst überzuführen. Damit dieser aus dem Stickstoffdioxyd der Ofengase entstehe, bedarf es noch der Bindung weiteren Sauerstoffs, welche z. B. dadurch erreicht wird, daß man die Gase in abgekühlter Form mit Wasser in Berührung bringt. Leitet man sie durch Absorptionstürme, in denen ihnen Wasser entgegenrieselt, so setzt sich mit diesem das Stickstoffdioxyd derart um, daß zwei Drittel des Stickstoffs in Salpetersäure übergehen und ein Drittel als Stickoxyd regeneriert wird. Letzteres vermag dann wieder überschüssig in den Gasen vorhandenen Sauerstoff zu binden, verwandelt sich wieder in Stickstoffdioxyd, und es wiederholt sich die gleiche Reihe von Vorgängen. Es ist dies das sog. „saure“ Absorptionsverfahren. Das die gebildete Salpetersäure enthaltende Wasser kann man kontinuierlich wieder den Gasen entgegenführen und so an Salpetersäure anreichern, bis eine etwa 40%ige Säure erreicht ist. Aus dieser würde man nun durch Absättigen mit Soda ohne weiteres eine konz. Lösung von salpetersaurem Natrium und durch Ver-

ruht auf der Verwendung von Hörner-Blitzableitern. Nach den von dem Verfasser gegebenen Daten bleibt das Verfahren hinter demjenigen der Badischen Anilin- und Soda-fabrik zurück.

dampfen des Wassers den Salpeter selbst gewinnen können. In der Technik bedient man sich indes zur Absättigung der Säure des gewöhnlichen Kalksteins und erhält so salpetersauren Kalk, welcher als Düngemittel dem Natronsalpeter mindestens gleichwertig ist (s. u.) und daher als solcher gewonnen und unter dem Namen Norge-Salpeter oder Luftsalspeter in den Handel gebracht wird.

Will man die Salpetersäure marktfähig gewinnen, so muß man die durch direkte Absorption in oben beschriebener Weise gewonnene 40%ige Säure weiter konzentrieren, wozu verschiedene Verfahren zur Verfügung stehen. Dieselben beruhen auf der Wegnahme des Wassers durch konz. Schwefelsäure oder wasserbindende Salze; nach einem anderweitigen Vorschlag soll die Wasserabtrennung indirekt durch Elektrolyse bewirkt werden.

Man kann ferner die Ofengase auch direkt in Nitrit umwandeln, wenn man als Absorptionsmittel Soda oder Kalkmilch anwendet und durch Wahl einer geeigneten Temperatur usw. dafür sorgt, daß bei der Absorption in den Gasen ebensoviel Stickstoffdioxyd vorhanden ist wie noch unverändertes Stickoxyd. Auf diese Art stellt z. B. die Badische Anilin- und Soda-fabrik zurzeit in Christianssand das von ihr in Ludwigshafen benötigte Natriumnitrit dar.

Kühlt man endlich die Reaktionsgase in geeigneter Weise erheblich unter 0° ab, so verdichtet sich das — in reiner Form bei ca. +29° siedende — Stickstoffdioxyd zu einer Flüssigkeit oder gar zu Eis oder zu einer schneigen Masse. Enthalten die Gase Feuchtigkeit oder wird solche ihnen zugeführt, so scheidet sich außerdem Salpetersäure ab.

Ein anderes Verfahren zur Verarbeitung der Ofengase besteht darin, daß man dieselben nach Halvorsen bei gewöhnlicher oder besser nach Schloesing bei erhöhter Temperatur über trocknen Ätzkalk leitet. Schloesing verwendet letzteren in Gestalt von besonderen durch Löschen des Kalkes, Formen und Wiedererhitzen hergestellten Briketts oder geformten Eiern, welche in eisernen Gefäßen bei etwa 300—350° mit den Reaktionsgasen nach dem Gegenstromprinzip in Berührung gebracht werden. Das Endprodukt der Absorption ist unmittelbar trockenes Calciumnitrat, welches noch freien Kalk und daneben ev. geringe Mengen von Calciumnitrit enthält.

Das zurzeit in Notodden verwendete Absorptionsverfahren ist das oben beschriebene „saure“; man gewinnt zunächst verd. Salpetersäure und aus dieser Calciumnitrat. Es benötigt bei dem relativ geringen Gehalt der Ofengase an Stickoxyd und zufolge der zu bewältigenden äußerst erheblichen Gasvolumina eine umfangreiche Apparatur. Die aus den elektrischen Öfen heiß austretenden Gase geben zunächst die ihnen zu entziehende Wärme ab zum Heizen von Dampfkesseln, die den zum Eindampfen der Luftsalspeterlösungen im Vakuum erforderlichen Dampf liefern (man kann sie auch zu letzterer Operation direkt benutzen). Alsdann werden sie noch weiter gekühlt und treten in große leere Behälter, in denen dem Stickoxyd Zeit gegeben wird, sich zum Stickstoffdioxyd zu oxydieren. (Ein 2% Stickoxyd enthaltendes Gasgemisch braucht 12 Sekunden zu einer 50%igen, 100 Sekunden zu einer 90%igen Oxydation.) Die

Gase passieren sodann sehr große, z. B. 20 m hohe, mit Quarzbrocken gefüllte Granittürme, in denen sich die saure Absorption, wie oben beschrieben, mittels Wasser oder gebildeter verd. Salpetersäure vollzieht. Die schließlich aus den Absorptionsräumen austretenden Gase werden dann noch mit Kalkmilch oder Soda behandelt und so noch salpetricsaures Salz oder ein Gemisch desselben mit salpetersaurem Salz erhalten.

Da die Absorption um so schwieriger vor sich geht, je verdünnter die Gase sind, so liegt in der größeren Konzentration der nach dem Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-fabrik gebildeten Gase ein nicht unerheblicher fabrikatorischer Vorteil gegenüber der Verarbeitung der nach Birkeland-Eyde gebildeten Produkte.

Die vorbeschriebene saure Absorption scheint aber nach neueren Arbeiten der Badischen Anilin- und Soda-fabrik vorteilhaft durch eine direkte alkalische Absorption mittels Kalkmilch ersetzt werden zu können, wodurch sich die Größe der Absorptionsräume und damit die Anlagekosten wesentlich reduzieren lassen.

Das nach einer der beschriebenen Methoden erhaltene Calciumnitrat ist, wie erwähnt, für die Zwecke der Landwirtschaft als Äquivalent des Chilesalpeters ohne weiteres verwendbar. Auch ein gewisser Prozentsatz, z. B. 20%, überschüssigen Kalks erscheint unschädlich. Ein Gleiches gilt aber auch für einen etwaigen Gehalt des Produktes an Calciumnitrit. Neuerdings, z. B. im Sommer 1908 von Wagner in Darmstadt ausgeführte Versuche haben ergeben oder doch bestätigt, daß Calciumnitrat, welches mit z. B. 10 oder 20% Calciumnitrit versetzt ist, oder Calciumnitrit selbst, in ihrer Düngewirkung von reinem Luftsalspeter oder Chilesalpeter nicht zu unterscheiden sind. Es ist hiernach keineswegs undenkbar, daß Calciumnitrit, dessen technische Darstellung nach obigem besonders einfach wäre, das Düngemittel der Zukunft werde, zumal dasselbe naturgemäß stickstoffreicher als Calciumnitrat [die Verbindung  $Ca(NO_2)_2$  enthält 21,2% N] und überdies weniger hygroskopisch als Luftsalspeter ist.

Das beschriebene Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-fabrik bedarf gleich demjenigen von Birkeland-Eyde billiger Wasserkräfte, wie sie speziell in Norwegen zufolge seiner besonderen klimatischen Verhältnisse in das ganze Jahr hindurch fast gleichbleibender Stärke zur Verfügung stehen. Die Badische Anilin- und Soda-fabrik sicherte sich daher alsbald geeignete Kräfte in Norwegen und errichtete zunächst eine Versuchsanlage in Fiskaa bei Christianssand (Fig. 5—8), wo ihr zunächst allerdings nur eine Kraft von einigen Tausend Pferden zur Verfügung steht. Dieselbe kam im Herbst 1907 in Betrieb. Andererseits hatte die von Birkeland-Eyde gebildete norwegisch-französische Gesellschaft (Norsk Hydroelektrisk Kvaestof-Aktieselskab) den Bau ihrer Fabrik in Notodden zur Ausnutzung einer Wasserkraft von 30 000 HP begonnen. Die gleichartigen Interessen zwischen beiden Teilen brachten sie in nähere Beziehung und schließlich Ende 1906 zu einer Vereinbarung. In Verfolg derselben haben die Badische Anilin- und Soda-fabrik und die mit ihr in Interessengemeinschaft stehenden Firmen: Farben-

fabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld und Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin einerseits und die genannte norwegisch-französische Gesellschaft andererseits zwei norwegische Gesellschaften gebildet:

1. eine Kraftgesellschaft mit einem Aktienkapital von 16 000 000 Kr., welche den Ausbau und die Ausnutzung weiterer norwegischer Wasserkräfte, und

2. die Norske Salpeterverker mit einem Kapital von 18 000 000 Kr., welche den Bau und den Betrieb von norwegischen Fabriken zur Salpetergewinnung mittels der von der ersten Gesellschaft erzeugten Elektrizität zur Aufgabe hat. Außerdem haben sich beide Teile zur Verwertung ihres außernorwegischen Patentbesitzes vereinigt, und die Lizenzerteilung ist in die Hände der Badischen Anilin- und Soda-fabrik gelegt. Christianssand und Notodden bleiben Sondereigentum der betr. Besitzer.

Die erste große Fabrik dieser Unternehmen wird im Innern Telemarkens am Rjukan, einem jener mächtigen norwegischen Wasserfälle, errichtet. Derselbe vermag mit 560 m Gefälle in zwei Stufen 50 cbm Wasser in der Sekunde, d. i. etwa 250 000 HP zu liefern, und es ist zunächst die obere Stufe be-hufs Gewinnung von etwa 140 000 HP (10 Turbinen zu 14 000 HP) im Ausbau begriffen. Diese Fabrik soll in etwa 2 Jahren in Betrieb kommen. Eine neu-gebaute normalspurige Bahn von 46 km Länge und eine Fährenverbindung über den 40 km langen Tin-See werden den Salpeter nach Notodden und von dort über Skien seewärts führen. Außerdem ver-wendet die Norsk Hydro Kvaekstof-Aktieselskab in ihrer in Notodden gelegenen Fabrik in 35 auf-gestellten Birkela ndschen Öfen ein Quantum von 30000 HP, und es wird dortselbst zurzeit auf Grund der von der Badischen Anilin- und Soda-fabrik in ihrer Versuchsfabrik zu Christianssand erreichten Resultate eine Versuchsanlage nach dem Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-fabrik gebaut, in welcher die größeren für den Rjukan bestimmten Fabrikationseinheiten ausprobiert werden. Weiter sind die Wasserkräfte des Matre und Tyn im west-lichen Norwegen als Reserve für spätere Erweite- rungen erworben worden.

In Deutschland sind zur Ausführung des Verfahrens geeignete Wasserkräfte nur in geringem Umfang verfügbar. Immerhin erscheint es sehr erwünscht, daß auch das eigene Vaterland an den Vorteilen der zu begründenden Industrie mit teil-nahme.

Eine inländische Erzeugung von salpetersauren Salzen wäre von besonderer Wichtigkeit für den Fall einer etwaigen Behinderung der Salpeterzufuhr auf dem Seeweg durch eine erneute „Kontinental-sperre“, wie sie seinerzeit die Zuckereinfuhr so emp-findlich unterband; nicht nur die Erzeugung rauch-starken und rauchschwachen Pulvers, sondern auch die sämtlicher Sprengstoffe, wie Pikrinsäure, Melinit, Roburit, Lyddit und dgl. wäre alsdann un-behindert im Inland möglich. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß die Badische Anilin- und Soda-fabrik vor etwa zwei Jahren bei der Bayerischen Regierung um die Konzessionierung eines Planes zur Gewinnung von etwa 50 000 elektr. PS aus der Alz und zur Errichtung einer Fabrik nahe Burg-

hausen im südöstlichen Bayern eingekommen ist. Allerdings hat hier die Wasserkraft von vornherein einen höheren Gestehungspreis als in Norwegen, und es muß daher darauf gerechnet werden, daß die maßgebenden Faktoren die Ausführung des ge-plannten Unternehmens durch geeignetes Entgegen-kommen erleichtern, und daß letzteres nicht etwa gar noch durch eine Elektrizitätssteuer in Frage gestellt werde.

Die Mengen von Luftsalpeter, welche durch die neue Industrie demnächst dem Weltmarkt zuge-führt werden, sind an sich recht bedeutende, und es dürfte nur wenige Jahre dauern, bis sie das Quantum von 100 000 t erreichen werden. Immer-hin ist dies keine übermäßig große Menge, wenn man bedenkt, daß der Weltbedarf an Salpeter nach zwei Jahren auch schon wiederum um minde-stens 100 000 t gegenüber dem heutigen gestiegen sein wird. Es wird daher auch keine Er-schütterung des Salpetermarktes zu erwarten sein. Ebensowenig ist aber eine ungünstige Einwirkung des letzteren auf die Rentabilität der begonnenen Unternehmen zu befürchten, um so weniger, als der Luftsalpeter vor dem Chilesalpeter ausge-sprochene Vorzüge besitzt. Er ist von den im Chilesalpeter enthaltenen, den Pflanzen schädlichen Beimischungen, wie Perchlorat, frei und enthält statt Natrium, das unter Umständen nachteilig wirkt, den für das Gedeihen der Pflanzen unent-behrlichen Kalk. Besonders bei Verwendung auf kalkarmen Böden treten diese Vorzüge vor dem Chilesalpeter hervor (vgl. u. a. Grandjeau, L'Azote Nitrique et l'Agriculture, Paris 1908; Sjölema und des Ruyter de Wildt, Biedermann, Zentralbl. f. Agrikulturchemie 1909, 8.)

Man hat neuerdings darauf hinweisen wollen, daß die Darstellung des Kalkstickstoffs rationeller sei als diejenige des Luftsalpeters, indem für die Bindung eines bestimmten Stickstoffquantums zu ersterem nur etwa ein Drittel an elektrischer Ener-gie wie zu letzterem erforderlich sei; vom Kraft-verbrauch sei aber die Ökonomie beider Verfahren in erster Reihe abhängig (N. Caro). Eine solche Gegenüberstellung kann aber leicht irre führen. Die Erzeugung von Salpeter durch Luftoxydation erfordert außer der elektrischen Kraft nur die aller-billigsten Materialien, nämlich Wasser und Kalk-stein. Dagegen hat man zur Erzeugung von Kalk-stickstoff auch noch Kohle nötig, und der erforder-liche Stickstoff kann nicht in der Form von Luft angewendet, sondern muß aus dieser eigens ab-getrennt werden. Nicht die spezielle Frage des Ver-bruchs an elektrischer Energie ist für den Ver-gleich der Rentabilität der Verfahren entscheidend, sondern die Gesamtheit der in Betracht kommenden Faktoren, darunter Art, Wert und Güte der Pro-dukte. In dieser Beziehung kommt u. a. in Be-tracht nicht nur, daß der Stickstoff im Luftsal-peter höher zu bewerten ist, wie im Ammoniumsulfat und Kalkstickstoff, sondern auch, daß nur die Luft-oxydation die für die chemische Technik wie für die staatlichen Bedürfnisse unentbehrlchen sal-petersauren Salze und die Salpetersäure selbst liefern kann, und daß der Stickstoff in letzterer mehr als doppelt so hohen Wert hat wie im Ammoniumsulfat. Die Hoffnung, das aus Kalkstickstoff etwa erzeugte

Ammoniak lohnend in Salpetersäure überführen zu können, ist eine nicht große.

Im übrigen ist der Weltbedarf an gebundenem Stickstoff nach unseren früheren Betrachtungen in Zukunft ein so gewaltiger, daß an sich für eine jede auf seine Befriedigung gerichtete Industrie Raum genug zur gedeihlichen Entwicklung vorhanden ist.

Es ist neuerdings wohl auch der Ansicht Ausdruck verliehen worden, daß die großen Wasserkräfte Deutschlands vom Staat für die Zwecke der Elektrisierung der Eisenbahnen, der Beleuchtung und der Kleinindustrie reserviert werden sollten. Es ist aber nicht anzunehmen, daß sich eine Verwendung für Wasserkräfte finden wird, welche den Staatsinteressen mehr entsprechen könnte als die Gewinnung gebundenen Stickstoffs durch die geplanten Unternehmen. Auch gibt es zurzeit außer der zur Gewinnung gebundenen Stickstoffs dienenden keine Industrie, welche in der Lage wäre, bei billigen Preisen so große Kraftmengen, wie sie für die betreffenden Verfahren in Frage kommen, aufzunehmen. Das klassische Land der Wasserfälle Norwegen bietet hierfür ein lehrreiches Beispiel; während dort, ebenso wie in der Schweiz, kleinere Wasserkräfte gesucht sind, war für die großen Kräfte bisher nur schwierig eine Verwertbarkeit zu erzielen. Auch würden sich in Gegenden zerstreuten Landbesitzes und dünner Bevölkerung die Kosten der Zuleitung für Licht und Kraft zu den einzelnen Verbrauchsorten viel zu hoch gestalten, als daß hierfür und für Kleinnmotorenbetrieb eine Verwendung in nennenswertem Umfang möglich wäre. Dafür bietet aber die Nutzbarmachung der größeren Wasserkräfte durch die Industrie des Luftsalpeters umgekehrt die bemerkenswertesten Vorteile. Denn sie vermag an Orten, an denen sonst die Bedingungen für die Entwicklung einer Industrie gar nicht gegeben sind, geradezu Pionierdienste zu leisten und entlegene Gegenden der Industrie zu erschließen. Nicht zu unterschätzen ist dabei auch der Umstand, daß die neue Industrie des Luftsalpeters nicht an dem großen Raubbau teilnehmen wird, der sonst mit den aus grauer Urzeit angehäuften Kohlenschätzten getrieben wird. Ihr Kraftquell ist das Wasser, die weiße Kohle, dessen kostbares Kapital durch seine Nutzbarmachung nicht verzehrt wird, sondern in ewigem Kreislauf sich stets erneuert, gemäß dem Dichterwort:

Vom Himmel kommt es,  
Zum Himmel steigt es  
Und wieder nieder  
Zur Erde muß es,  
Ewig wechselnd.

Wir haben somit volle Ursache, von den verschiedensten Gesichtspunkten aus, von dem letzterwähnten sowohl wie im Interesse der Landwirtschaft, der chemischen Industrie, des Staates selbst und der ganzen Menschheit, dem neuen Verfahren der Luftverbrennung ein glückliches Gedeihen zu wünschen.

[A. 83.]

## Industrien des Kalkstickstoffs und verwandter Verfahren.

Von Dr. N. CARO-Berlin.

(Vortrag gehalten auf dem VII. Internationalen Kongreß zu London.)

Meine Herren!

Die umfangreiche und ständig anwachsende Literatur über die Industrie des Kalkstickstoffs ermöglicht es mir, mich über die Grundlage derselben ganz kurz zu fassen. Es ist Ihnen bekannt, daß mit dem Namen „Kalkstickstoff“ ein nach dem Verfahren von Frank und mir hergestelltes Einwirkungsprodukt von Stickstoff auf Calciumcarbid bezeichnet wird, welches als direktes Düngemittel und als Ausgangsmaterial für die Darstellung zahlreicher chemisch-technischer Produkte Anwendung gefunden hat.

Die Darstellung von Kalkstickstoff bietet die erste praktische Lösung des Problems der Fixierung atmosphärischen Stickstoffes, dessen wirtschaftliche Bedeutung Ihnen ja genugsam bekannt ist.

Ich möchte deshalb heute nur näher auf den Zusammenhang der chemischen Reaktion eingehen, welche die Grundlage der Kalkstickstoffindustrie bildet, mit den technischen Maßnahmen, deren sich diese auf ihrem Entwicklungswege zu bedienen gelernt hat.

Zunächst will ich kurz die Rohmaterialien und deren Herstellung besprechen.

Das eine Rohmaterial ist Calciumcarbid. Dieses wird, wie Ihnen bekannt ist, durch Zusammenschmelzen von Kalk und Kohle im elektrischen Lichtbogen erzeugt. Das erhaltene technische Produkt enthält neben Carbid noch schwankende Mengen Kalk, Sulfide, Phosphide, Kohle, durch Wasser nicht zersetzbare Carbide usw.

Die Mengen dieser Verbindungen und ihre Art üben einen namhaften Einfluß auf die Durchführung der Azotierung, d. h. des Stickstoffaufnahmeprozesses aus, indem Dauer und Temperatur der Reaktion sowie die Menge des aufgenommenen Stickstoffs wesentlich hiervon berührt werden. Doch auch die physikalische Beschaffenheit der Carbide übt eine nicht zu unterschätzende Wirkung auf den Verlauf der Reaktion aus, so daß Carbide gleicher chemischer Zusammensetzung, jedoch in Ofen verschiedener Systeme hergestellt, sich beim Azotierprozeß total verschieden verhalten, ja daß ein und dasselbe Carbid ein differentes Verhalten zeigt, je nachdem es frisch vom Ofen oder nach langerer Lagerung angewendet wird.

Diese von den chemischen Bestandteilen sowie von der physikalischen Beschaffenheit der Carbide herrührenden Differenzen im Verhalten beim Azotierprozeß erklären den Umstand, weshalb eine Reihe von Forschern gefunden hat, daß verschiedene Zusatzmittel zum Carbid eine Beschleunigung der Reaktion und eine Herabsetzung der Reaktionstemperatur bei der Einwirkung von Stickstoff auf Carbide herbeiführen. In den meisten Fällen haben diese Zusatzmittel, von denen die Halogenide die erste Stelle einnehmen, bei den in Frage kommenden Untersuchungen nur bewirkt, daß der ungünstige Einfluß verschiedener Carbidbestandteile oder der Carbidbeschaffenheit durch diese Zusätze aufgehoben wurde.