

E. Baier¹⁸³⁾ berichtete über die Untersuchung und Beurteilung von Milch- und Rahmschokolade.

Eine Arbeit von C. Hartwich und Paul A. Du Pasquier¹⁸⁴⁾, betitelt Beiträge zur Kenntnis des Tees, erstreckt sich auf 1. den mikroskopischen Nachweis und die Verbreitung des Coffeins in der Teepflanze, 2. die physiologische Rolle des Coffeins in der Teepflanze, 3. die wichtigsten Bestandteile des Teeblattes und ihre Veränderungen bei der Verarbeitung desselben.

Nach Julius Toth¹⁸⁵⁾ sind die anorganischen Basen im Tabakrauch zu 93% in freiem Zustande enthalten. — Nach K. B. Lehmann¹⁸⁶⁾ ist das Nicotin bis jetzt das einzige genau bekannte wichtige Gift des Tabakrauches, auch die wichtigste Substanz für die Erklärung der Rauchgiftigkeit.

Gebrauchsgegenstände.

Am 1./8. 1907 erfolgte ein Ministerialerlaß betr. Untersuchung von emailliertem Fß-, Trink- und Kochgeschirr¹⁸⁷⁾.

Franz Knöpfler¹⁸⁸⁾ beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des Bleies in verzinnnten Gebrauchsgegenständen. [A. 17.]

Gewinnung von Salpetersäure aus Luft.

Vortrag, gehalten vor der Chemischen Gesellschaft zu Heidelberg, dem Oberrheinischen Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker und dem naturhistorisch-medizinischen Verein in einer gemeinschaftlichen Sitzung in Heidelberg am 22. Januar 1910.

Von Prof. Dr. FRITZ HABER, Karlsruhe.

(Eingeg. 2./3. 1910.)

Es existiert in der Welt ein außerordentlicher Bedarf an gebundenem Stickstoff, größtenteils für die Zwecke der Landwirtschaft, zum erheblich kleineren Teile für die Zwecke der Sprengstoffindustrie und der chemischen Industrie. Dieser Bedarf konnte bis vor kurzem ausschließlich befriedigt werden durch den Abbau des Salpeterlagers in der chilenischen Wüste und durch die Gewinnung des Ammoniaks aus der Kohle. Die Kohle enthält im allgemeinen nicht ganz 1% gebundenen Stickstoff. Man gewinnt aus dem Kilo rund 10 g schwefelsaures Ammonium, entsprechend 2 g gebundenem Stickstoff. Dieser Betrag ist so klein, daß man die Kohle nicht nur um seinetwillen verkoken kann. Er läßt sich erhöhen, wenn man statt auf Koks, auf Kraftgas arbeitet. Da aber bei 8—10 g ge-

bundenen Stickstoffs pro Kilo Kohle die theoretische Grenze liegt, die durch den Stickstoffgehalt der Kohle gezogen ist, so hängt die Wirtschaftlichkeit des Prozesses immer an der Verwendbarkeit der anderen Produkte. Man ist also außerstande, auf diesem Wege dem Bedarf an gebundenem Stickstoff frei zu folgen. Hinsichtlich des Salpeters besteht das eigenartige Verhältnis, daß trotz gewaltiger Verbreitung kleiner Mengen in der Natur ein abaufähiges Lager von genügender Bedeutung sich nirgends anders als in der chilenischen Wüste hat finden lassen. Das chilenische Lager ist sehr ausgedehnt, und die verschiedenen Teile unterscheiden sich erheblich hinsichtlich der Mühen und Kosten, die mit der Aufarbeitung verknüpft sind. Ein vollkommen klares Bild über die Größe des Vorrates in Chile fehlt. Die chilenische Regierung, deren Staatseinnahmen zum größeren Teil aus dem Ausfuhrzoll für Salpeter stammen, gibt an, daß noch für Hunderte von Jahren Salpetervorräte im Lande vorhanden sind, ob aber die Gewinnung und Ausfuhr bei dem rasch wachsenden Bedarf zu den bisherigen Preisen oder doch ohne nennenswerte Preiserhöhung auch nur für einige Jahrzehnte gesichert ist, kann nach unseren Nachrichten nicht als sicher gelten. In diesen Verhältnissen liegt begründet, daß die Chemie versuchen muß, zu einer technischen Überführung des freien Stickstoffs in den gebundenen Stickstoff zu gelangen. Das verlockende der Aufgabe liegt in der gewaltigen Größe des vorhandenen Bedarfs an gebundenem Stickstoff, welcher durch folgende Tabelle verdeutlicht wird:

Salpeterausfuhr aus Chile.

Jahr	t
1880.	226 000
1890.	1 065 000
1900.	1 460 000
1905.	1 630 000
1909	ca. 2 000 000

Deutschlands Verbrauch 1909.

Salpeter	600 000 t
Ammoniumsulfat	250 000 t

Das Rohmaterial für eine Industrie, welche den gebundenen Stickstoff aus dem freien Stickstoff darzustellen strebt, ist in ungeheurem Umfange verfügbar. Es genügt, auf den Luftstickstoff hinzuweisen, dessen Masse $4 \cdot 10^{18}$ kg beträgt. Der Luftstickstoff ist im Gemenge mit Sauerstoff als unsere gewöhnliche Luft bekanntlich jedermanns Gut, und er ist mit sehr geringen Kosten, sei es auf chemischem Wege, sei es auf physikalischem Wege, vom Sauerstoff zu trennen. Man kann die Luft über glühendes Kupfer leiten und dadurch vom Sauerstoff befreien und das Kupfer hernach durch Kohlen-gase wieder regenerieren. Auf diesem Wege gewinnt man das Kilo reinen Stickstoff etwa zum Preise von 3 Pf. Zu demselben Preise läßt sich durch Verflüssigung und fraktionierte Destillation der Luft der Stickstoff aus ihr erhalten. Vergleichen wir damit den Wert des Salpeters und den des Ammoniumsulfats, in denen nur der gebundene Stickstoff preisbildend ist, so finden wir folgende Zahlen:

¹⁸³⁾ Dgl. 18, 13 (1909); diese Z. 22, 1335 (1909).

¹⁸⁴⁾ Apothekerztg. 24, 109 u. 130 (1909); diese Z. 22, 594 und 840 (1909).

¹⁸⁵⁾ Chem.-Ztg. 33, 866 (1909); diese Z. 22, 2148 (1909).

¹⁸⁶⁾ Ar. d. Hygiene 68, 319; Chem. Zentralbl. 1909, I, 1104.

¹⁸⁷⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. „Gesetze und Verordnungen usw.“ 1909, S. 513.

¹⁸⁸⁾ Dgl. 17, 670 (1909); d. Z. 22, 1509 (1909).

	M pro kg
Luftstickstoff (sauerstofffrei)	0,03
Salpeterstickstoff.	1,20
Ammoniumsulfatstickstoff.	1,05

Der reine Assimilationswert des Stickstoffs beträgt also über 1 M pro Kilo. Die höhere Bewertung des Salpeterstickstoffs beruht auf landwirtschaftlichen Vorzügen desselben. An der Hand dieser Zahlen übersteht man die ungeheuere Summe, welche jährlich an Assimilationswert bezahlt wird.

Salpeterverbrauch 2 Mill. t = 315 000 t Stickstoff
Ammoniumsulfatverbrauch

700 000 t = 140 000 t Stickstoff

Summa Stickstoffverbrauch

= 455 000 t Stickstoff

Wert = 525 Mill. Mark.

Dieser Betrag steigt von Jahr zu Jahr durch die zunehmende Intensität der Bodenkultur, ohne daß ein Ende des Bedarfes irgend abzusehen wäre.

Dem Versuch, auf industriellem Wege die Assimilation des Stickstoffes zu erzielen, bietet die Natur Vorbilder. Die Lebenstätigkeit niederer Organismen verwandelt fortdauernd freien Stickstoff in gebundenen. Am bekanntesten und wichtigsten sind die Bakterien, welche an den Wurzelknöllchen der Schmetterlingsblüher ihren Sitz haben. Ihre Tätigkeit ist es, welche den Landwirt schon in alten Zeiten veranlaßt hat, zur Erholung des Bodens bei der Fruchtfolge zeitweilig eine Bestellung mit solchen Pflanzen, insbesondere Lupinen vorzunehmen. Diesem Vorbilde der organisierten Natur zu folgen, ist die Chemie vorerst nicht instande. Aber die anorganische Welt bietet einen leicht nachahmbaren Prozeß, der im größten Umfange in ihr sich abspielt. Es entstehen nämlich durch elektrische Entladungen in der Luft Stickstoffverbindungen in einem Umfange, der zur Folge hat, daß auf den Quadratmeter Erdoberfläche jährlich ein Durchschnittsquantum von mehreren Zehntel Gramm von gebundenem Stickstoff mit dem Regen niedergeht. Dies bedeutet, da die Erdoberfläche $5 \cdot 10^{14}$ qm mißt, daß ein Betrag von mehr als 10^8 t an gebundenem Stickstoff dem Boden durch die Natur jährlich zugeführt wird. Unser Bedarf an Salpeter und Ammoniumsulfat entspricht nach den vorher gegebenen Zahlen nicht ganz $5 \cdot 10^5$ t gebundenen Stickstoffs pro Jahr. Wenn wir instande wären, von dem jährlichen Naturerzeugnis einige Promille zu konzentrieren und auf die Ackerflächen zu leiten, denen wir den Stickstoff in gebundener Form zuzuführen wünschen, so würde unserem Bedürfnis genügt sein. Aber der in der Natur entstehende gebundene Stickstoff ist für uns wertlos um desselben wirtschaftlichen Gesetzes willen, welches das Gold im Meerwasser seines Wertes entkleidet, obgleich im Meerwasser der größte Goldreichtum ruht, den wir kennen. Man hat berechnet, daß jeder lebende Mensch ein zwölffacher Millionär werden würde, wenn man das im Meerwasser vorhandene Gold gleichmäßig unter alle Menschen austeilen könnte. Die große Verdünnung aber, in der es vorliegt, bedingt, daß mit der Gewinnung sich Kosten verknüpfen, die den Wert übersteigen. Der Wert eines Produktes wird volkswirtschaftlich nicht nur durch seine Masse, sondern auch durch deren Kon-

zentration bestimmt, die beim Gold im Meer, wie bei den nitrosen Produkten in der Luft, für die wirtschaftliche Gewinnung bei weitem zu gering ist.

Die Nachahmung der Natur ist nur dann wirtschaftlich erfolgreich, wenn sie drei Bedingungen erfüllt.

Es muß 1. das erzeugte Quantum an gebundenem Stickstoff für die Einheit der aufgewandten elektrischen Energie einen gewissen erheblichen Betrag erreichen;

es muß 2. die Konzentration der erzeugten gasförmigen Stickstoff-Sauerstoffverbindungen einigermaßen erheblich sein, und

es muß 3. die Anordnung des elektrischen Entladungsapparates so getroffen sein, daß ein großes Energie- und Luftquantum mit einem einzelnen, vergleichsweise einfachen Apparat bewältigt werden kann. Die übliche Einheit des elektrischen Energieverbrauches ist die KW-Stunde, welche aus unseren städtischen Leitungsnetzen für Beleuchtungszwecke üblicherweise mit annähernd 0,50 M an Kleinkonsumenten abgegeben wird. Bei Selbsterzeugung aus Kohle in Anlagen, deren Belastung Tag und Nacht die gleiche ist, stellt sich die KW-Stunde mit Kohle als Kraftquelle in Mannheim auf $3\frac{1}{2}$ Pf. Wo die Kohle im Tagbau unmittelbar neben der Fabrik gewonnen wird, sinkt der Preis in Deutschland bis auf $2\frac{1}{2}$ Pf. Damit scheint eine untere Grenze zurzeit gegeben zu sein. Niedrigere Angaben, denen man öfters begegnet, entstehen, wenn notwendige Nebenkosten des Maschinenbetriebes oder Verzinsung und Abschreibung außer Ansatz bleiben. Der Preis von $2\frac{1}{2}$ Pf. für die KW-Stunde oder — um uns einer geläufigen technischen Einheit für je 8400 KW-Stunden zu bedienen — der Preis von 210 M für das KW-Jahr, erlaubt die Herstellung gebundenen Stickstoffs aus der Luft durch elektrische Entladungen nicht. Denn das Quantum an gebundenem Stickstoff, welches mit dem KW-Jahr erzeugt wird, überschreitet bisher nicht 140 kg, die nach den früher gegebenen Zahlen nicht über 168 M bewertet werden können. Infolgedessen ist die Industrie dieses Gebietes auf die Verwendung billiger Wasserkraft verwiesen, die in Deutschland nur in sehr beschränktem Maße zu finden ist. In den Alpenländern und vorzüglich in Norwegen sind solche Kräfte in erheblicherer Zahl und Größe vorhanden.

Der Preis des KW-Jahres sinkt an solchen Stellen auf 20 M, ja wohl noch auf niedrigere Beträge. Indessen darf man auf die niedrigsten Zahlen kein Gewicht legen, weil sie für Orte gelten, die schwer zugänglich sind, und an denen eine größere Industrie nur betrieben werden kann, wenn für den Transport der Produkte große Aufwendungen gemacht werden, die beim Vergleiche mit unseren Verhältnissen sinngemäß mit den Kraftkosten zusammengefaßt werden. Bei dieser Betrachtungsart kann man wohl sagen, daß man auf 30—40 M für die KW-Stunde bei günstigen Wasserkraftverhältnissen herabkommt. Die Zahlen für die Leistungen der einzelnen Werke werden in der Regel nicht nach Kilogramm gebundenen Stickstoffs pro KW-Stunde oder KW-Jahr angegeben, sondern nach Kilogramm HNO_3 , wobei der Angabe die Vorstellung zugrunde gelegt wird, daß die gesamte Masse der erzeugten nitrosen Produkte als reine

100%ige Salpetersäure zur Bestimmung gelangt. Die so gefaßten Angaben bewegen sich zwischen 50 und 75 g pro KW-Stunde, entsprechend 500 bis 630 kg pro KW-Jahr. Darüber hinausgehende Angaben haben sich anscheinend an keiner Stelle bestätigt. Wie man sieht, liegen die Zahlen so nahe beieinander, daß der Leistungsunterschied der Verfahren leicht durch den Unterschied der Kraftkosten an den verschiedenen Ausführungsarten ausgeglichen, ja überkompensiert wird.

Was den zweiten Punkt anlangt, nämlich die Konzentration der gasförmigen Produkte, die bei der Einwirkung der elektrischen Entladung entstehen, so handelt es sich bei allen technischen Formen um Stickoxyd als erstes faßbares Produkt. Alle technischen Formen der Erzeugung nitroser Produkte bedienen sich nämlich des Lichtbogens wegen der erwähnten Notwendigkeit, große Energiequanten in verhältnismäßig kleinen Apparaten zu verwerten, und die Lichtbogentemperatur ist so hoch, daß von den Verbindungsstufen des Stickstoffes mit dem Sauerstoff nur NO in faßbarer Form erhalten wird. Die höchste Konzentration, die das Stickoxyd in den technischen Betrieben erreicht, beträgt, nach den veröffentlichten Angaben zu schließen, 2,5%, höhere Konzentrationen waren bisher nur mit Verminderung der Ausbeute zu erkaufen. Die Unterschiede der einzelnen Verfahren hinsichtlich der Stickstoffoxydkonzentrationen sind größer als diejenigen hinsichtlich des gewonnenen Quantum für die Einheit der aufgewandten Energie. Man arbeitet praktisch wohl in dem Bereiche von 1% bis 2,5% NO. Nach den darüber bekannt gewordenen Daten steht das Schönherrsche Verfahren, welches die Badische Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen in ihren norwegischen Anlagen betreibt, sowohl hinsichtlich der Konzentration als hinsichtlich der Ausbeute an der Spitze. Eine hohe Konzentration vereinfacht die Aufarbeitung der Gasmassen und vermindert die prozentische Bedeutung der Verluste, welche durch Entweichen der letzten Anteile nitroser Produkte aus den Absorptionsapparaten in den Schornstein bedingt werden. Die geringe Konzentration der nitrosen Produkte hängt sicherlich mit der eigenartigen Lage des chemischen Gleichgewichts zwischen Stickoxyd, Stickstoff und Sauerstoff zusammen. Dieses Gleichgewicht, dessen Bestimmung Nernst zu danken ist, entspricht den folgenden Zahlen:

% NO	° C
0,5	1663
1	1938
2	2310
3	2596
4	2847
5	3074
6	3290
7	3507
8	3712
9	3824
10	4141

Nur die Werte für die tiefsten Temperaturen sind experimentell bestimmt, die anderen mittels einer Extrapolation berechnet, deren Verlässlichkeit um so geringer wird, je höher die Temperaturen werden.

Bei niedriger Temperatur ist die Geschwindigkeit sowohl der Bildung wie des Zerfalls von Stickoxyd minimal. In der Nähe von 3000° nimmt man augenblickliche Gleichgewichtseinstellung an. Infolgedessen hat man geglaubt, den elektrischen Bogen als ein Hilfsmittel betrachten zu dürfen, welches lediglich durch seine thermischen Wirkungen die Bildung nitroser Produkte veranlaßt. Nach dieser „rein thermischen“ Betrachtungsweise wird im Lichtbogen das seiner Temperatur entsprechende Gleichgewicht erreicht, und die aus dem Bogen in die Umgebung gelangenden Gase erfahren einen so raschen Temperaturfall, daß das Gleichgewicht, wie man sagt, festfriert.

Versuche von Grauer und Ruben, die aus Lichtbögen bei Atmosphärendruck mit gekühlten Capillaren Gasproben herausgenommen haben, führen zu dem Schlusse, daß die Konzentration in solchen Bögen 5,5% Stickstoff beträgt. Die in den frei abziehenden Gasen gefundene Konzentration muß auch im günstigsten Falle wesentlich hinter diesem Betrage zurückbleiben, weil die Abschreckung im Sinne der angestellten Betrachtung durch die Beimischung eines größeren Quantum überschüssiger kalter Luft erreicht wird. Eine einfache Rechnung ergibt, daß auf dem Boden dieser thermischen Betrachtungsweise das anzustrebende Ziel darin besteht, den Bogen möglichst heiß zu machen und die Abschreckung möglichst schnell vorzunehmen. Wenn man das technische Resultat an der Hand dieser theoretischen Auffassungsweise betrachtet, so erscheint es günstig. Eine leichte Rechnung ergibt nämlich, daß die Erhitzung der Gase von gewöhnlicher Temperatur bis auf die zu 3800° geschätzte Bogentemperatur und die daran anschließende Stickoxydbildung in dem dem Gleichgewicht entsprechenden Betrage einen Aufwand an elektrischer Energie theoretisch erfordern, welcher nur um die Hälfte kleiner ist als der tatsächliche. Dabei ist angenommen, daß das erzeugte Stickoxyd seinem vollen Betrage nach konserviert wird, ohne einen Rückzerfall bei der Abkühlung zu erleiden. Durch Wärmeregeneration und Erzeugung des Bogens in der durch die Abgase vorgeheizten Luft läßt sich theoretisch eine Vervollkommnung erreichen. Es wird auch praktisch von diesem Verfahren der Wärmeregeneration allgemein Gebrauch gemacht. Theoretisch entsteht durch den Nutzen der Wärmeregeneration eine Schwierigkeit für die rein thermische Betrachtungsweise. Indem man die Bogengase mit vorgewärmter Luft sich mischen läßt, verzögert man die Abkühlung, deren Plötzlichkeit nach derselben Vorstellung gerade die wichtigste Quelle des Erfolges sein soll.

Die Vorstellung, daß der elektrische Bogen lediglich als Heizquelle wirkt, ist sicherlich nur beschränkt richtig. Es würde aus ihr folgen, daß wir sowohl hinsichtlich der Konzentration als hinsichtlich der Ausbeute an nitrosen Produkten um so ungünstiger arbeiten, je kälter der benutzte Bogen ist. Diese Folgerung aber trifft nicht zu. Man erreicht im gekühlten Bogen Konzentrationen an Stickoxyd, welche über 9% bei Verwendung von Luft hinausgehen und damit in unvereinbarem Gegensatz zu dem treten, was wir an der Hand der früher angegebenen Gleichgewichtsdaten nach der thermischen Betrachtungsweise erwarten müssen. Die Anordnung

eines gekühlten Bogens, welcher für solche Versuche geeignet ist, habe ich hier aufgestellt (Demonstration). Der Bogen brennt in einem Quarzrohr, das er völlig ausfüllt, unter vermindertem Druck. Die verwendete Mischung von Sauerstoff und Stickstoff wird durch die positive Lichtsäule hindurchgeführt, ohne den Raum dicht um die Elektroden zu passieren. Die mit dieser Anordnung gewinnbaren Konzentrationen haben den Gegenstand einer Untersuchung gebildet, die ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Koenig schon früher mitgeteilt habe. Weitere Versuche damit sind unter Mitbeteiligung von Herrn Platon inzwischen angestellt worden. Wenn man von gewöhnlichem Druck zu immer geringeren Drucken übergeht, so zeigt sich ein ausgeprägtes Maximum der erreichten NO-Konzentrationen bei 150 mm Quecksilber. Die Maximalkonzentration ist um so höher, je stärker der benutzte Strom ist. Eine andere ausschließlich für Gleichstrom bestimmte Anordnung des gekühlten Bogens ist hier aufgestellt (Demonstration). Sie bildet den Gegenstand der Dissertationen meiner Mitarbeiter Morden und Holwech. Als Kathode dient in diesem Falle ein Iridiumblechstreifen von 12 mm Breite und 0,2 mm Dicke. Der Streifen ist mit einer dünnen Kalkdecke versehen. Ihm gegenüber befindet sich als Anode eine wasserdurchströmte hohle Silberelektrode, deren Frontfläche sich in mikrometrisch meßbarem und regulierbarem Abstände von dem Iridiumstreifen befindet. Bei 0,8 mm Bogenlänge wurden mit diesem Apparat bei einer Bogenspannung von rund 100 Volt und 0,165 Amp. Strom Stickoxydkonzentrationen von über 9% erhalten. Dabei erwies sich das Druckgebiet in der Nähe von 550 mm Quecksilber am günstigsten. Die Temperatur des Bogens muß sicherlich niedriger geschätzt werden als diejenige langer, frei entwickelter Lichtbögen, in denen Grau und Ruß ein Konzentrationsmaximum von 5,5% für die Luft glaubhaft gemacht haben, denn unmittelbar an der Kathode kann die Temperatur nicht den Schmelzpunkt des Iridiums sehr erheblich überschreiten, der bei 2300° liegt, während die nur 0,8 mm entfernte Silberanode vollständig kalt bleibt. Eine weitere Stütze gewinnt diese Temperaturbeurteilung durch den Nachweis, daß die feine Spitze einer Iridiumsonde (0,038 qmm Querschnitt) in solchen Bögen niemals eine Spur von Schmelzung zeigte. Ich schöpfe daraus die Folgerung, daß unter der Wirkung elektrischer Entladungen sich auf alle Fälle zunächst ein elektrisches Gleichgewicht des Stickoxyds mit dem Stickstoff und Sauerstoff herstellt, welches bei höherer NO-Konzentration gelegen ist als das chemische Gleichgewicht. Ein Unterschied beider Werte kann nur so lange bestehen, als die Geschwindigkeit des Stickoxydzerfalls nicht ungeheuer groß ist. Je niedriger die Temperatur des Bogens ist, um so günstiger liegen die Bedingungen dafür, daß man zu höheren Stickoxydkonzentrationen gelangt, als sie auf rein thermischem Wege erreichbar wären. Warburg und Leithäuser haben gezeigt, daß man durch sog. stille elektrische Entladung ebenfalls nitrose Produkte aus Luft darstellen kann. Bei dieser Bereitung, die wissenschaftlich sehr interessant ist, wenn sie auch mit zu kleinem Nutzeffekt geschieht, um dem technischen Vorgehen ein Vor-

bild zu bieten, ist die thermische Deutung ausgeschlossen. Die Erscheinungen im gekühlten Bogen, welche ich eben erläutert habe, schließen sich den Untersuchungen von Warburg und Leithäuser¹⁾ an.

Was die Ausbeute mit gekühlten Bögen anlangt, so erscheint möglich, die beim ungekühlten Bogen erreichbaren Werte bei höheren Konzentrationen zu erhalten. Der Vorteil, der darin gelegen ist, hat sich indessen bisher nicht ausnutzen lassen wegen des dritten Gesichtspunktes, den ich neben Konzentration und Ausbeute als maßgeblich für ein technisches Verfahren genannt habe. Es bietet nämlich bisher Schwierigkeit, gekühlte Bögen so

¹⁾ Herr Ph. A. Guye, welcher diesen Gegenstand im Vorjahre vor der französischen chemischen Gesellschaft (Bull. soc. chim. Oct./Nov. 1909) in einem Sammelvortrage behandelt hat, gibt darin an, daß die Herren Briner und Durand Konzentrationen an Stickoxyd von 12% erhalten haben, und sieht in diesem Resultate eine Vorwegnahme der von Koenig und mir erzielten Ergebnisse. Es handelt sich hierbei nach meiner Meinung um ein offensichtliches Mißverständnis. Die Herren Briner und Durand haben eine kleine zylindrische Pipette von 30–40 ccm Inhalt als Entladungsgefäß benutzt, indem sie 4 mm voneinander abstehende Platindrähte als Elektroden in der Mitte des Gefäßes anwendeten. Sie erhielten mit Luft bei gewöhnlichem Druck 5–6% Stickoxyd, die aus der Druckabnahme im Gefäß (durch N₂O₄-Bildung) berechnet wurden. Wenn sie das Entladungsgefäß in Ätherkohlsäure (–80°) tauchten, so erreichte die Umsetzung 12–15%. Beim Eintauchen in flüssige Luft wurde die quantitative Umsetzung erzielt. Dieses Resultat haben die Herren Briner und Durand in der natürlichsten Weise dahin erläutert, daß durch die Wandkühlung die nitrosen Produkte fortlaufend in flüssiger oder fester Form dem Gasraum entzogen werden, wodurch natürlich die Konzentration im Gasraum sinkt und weitere Nachbildung durch die Entladung ermöglicht wird. Herr Guye will diesen Mechanismus nur bei Kühlung mit flüssiger Luft acceptieren und deutet das Resultat bei der Kühlung mit Ätherkohlsäure dahin, daß die ganzen 12–15% Stickoxyd gasförmig im Gasraum gewesen seien, ohne daß sich an der mit Ätherkohlsäure gekühlten Wand des Glasgefäßes nitrose Produkte abgesetzt hätten. Er sieht also die erzielte Umsetzung für die erreichte Konzentration an. Diese Darstellung, für welche die Versuchangaben der Herren Briner und Durand keinerlei Unterlagen liefern, ist angesichts des wohlbekannten Siedepunktes des Stickstofftetroxydes (+22°) nach meiner Auffassung unzulässig. Dasselbe gilt von einer zweiten Reklamation von Herrn Guye. Die Herren Briner und Durand haben nämlich mit demselben Apparate beobachtet, daß die winzigen Ausbeuten, die sie erhielten, bei Minderdruck vergleichsweise am günstigsten waren. Diese Ausbeuten erreichen noch nicht 1,5 g HNO₃ pro Kilowattstunde und sind nicht auf die wirklich in den Entladungsapparat gesandte Energie, sondern auf den Energieverbrauch der Primärschule des Induktionsapparates bezogen. Mit den Konzentrationen besteht kein greifbarer Zusammenhang. In der Abhandlung von Koenig und mir, die nur von den Konzentrationen handelt, ist dementsprechend gesagt, daß die Herren Briner und Durand ein Optimum bei einer der unseren sehr fremden Arbeitsweise bei ca. 100 mm Druck gefunden haben.

anzuordnen, daß ein großes Energie- und Luftquantum mit einem einzelnen, vergleichsweise einfachen Apparate bewältigt werden kann. Diese wichtige Forderung wird hingegen in sehr einfacher Weise durch drei Konstruktionen mit ungekühlten Bögen befriedigt, welche ich hier aufgestellt habe. Eine vollständige Betrachtung der Vorschläge und der in Ausführung begriffenen Formen würde verlangt haben, daß noch einige andere Demonstrationstücke zur Vorführung gelangten. Indessen glaube ich nicht, daß solche zum Verständnis der Prinzipien erforderlich sind.

Ich bemerke vorweg, daß alle Starkstrombögen, die mit niedriger Spannung arbeiten, ungünstige Ausbeuten liefern. Hochspannungstarkstrombögen sind nur mit Wechselstrom erzeugbar. Da der Wechselstrombogen bei jedem Phasenwechsel erlischt und nur auf kurze Distanz neu zündet, wenn die ionisierte und leitende Luft zwischen den Polen gleichzeitig mit dem Phasenwechsel sich erneuert, so entsteht eine Schwierigkeit. Der Bogen bedarf nämlich bei gegebener Länge zum Zünden einer unvergleichlich höheren Spannung als zum Brennen, weil die elektrische Entladung auf ihrem Wege durch das Gas dieses ionisiert und in einen guten Leiter verwandelt. Infolgedessen sinkt die Spannung sofort herab, nachdem der Bogen gezündet hat. Dem können wir vorbeugen, indem wir die Bogenbahn nach erfolgter Zündung rasch verlängern. Man hat in Amerika versucht, das mit rasch bewegten Elektroden zu erreichen, aber die auf diesem Prinzip beruhende Konstruktion wird zu kompliziert. Der beabsichtigte Erfolg wird in einfacher Weise erreicht, wenn man die Luft zwischen den Bogenpolen rasch bewegt. Nach diesem Prinzip arbeiten die Brüder Pauling (Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft) bei Innsbruck an der Brennerbahn, deren Verfahren hier durch einen schematischen Versuch erläutert wird (Demonstration). Statt der mechanischen Bewegung der Luft, welcher der elektrische Gasleiter folgt, kann man die magnetische Bewegung der Stromlinien benutzen, welche ein mechanisches Mitgehen der Luft zur Folge hat. Dieses Verfahren verknüpft sich in seiner technischen Anwendung mit den Namen Birkeland und Eyde (Demonstration). Einen grundsätzlich verschiedenen Weg hat Schönher beschritten. Er vermeidet die Erneuerung der Luft zwischen den Polen. Die Wechselzahl unserer üblichen Maschinen ist so groß, daß in der nach Tausendstelsekunden messenden Zeit, in welcher die Netzspannung unter die Betriebsspannung des Bogens fällt, bei Vermeidung der Lufterneuerung zwischen den Polen die Ionisation nicht gar zu tief sinkt. Der Bogen zündet unter diesen Umständen auf tausendfach größeren Abstand. Die Verhütung der Lufterneuerung zwischen den Elektroden wird beim Schönher'schen Verfahren beispielsweise durch eine eigenartig wendeltreppenartige Führung der Luft erreicht, die sich sehr zweckmäßig erweist (Demonstration). Die Abgase des vorgeführten Ofens der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen nach Schönher'schem Prinzip gehen bei dieser Demonstration durch eine große Flasche. Man erkennt an der Langsamkeit des Nachdunkelns deutlich, daß die Bildung von Stickstoffdioxid aus dem ursprüng-

lich erzeugten Stickoxyd nicht augenblicklich erfolgt. Für die Erzeugung von Nitrit kann von dieser Langsamkeit Gebrauch gemacht werden, indem man die Gasmasse mit dem alkalischen Absorptionsmittel in Berührung bringt, wenn erst die Hälfte des Stickoxyds in Dioxid verwandelt ist. Die Umwandlung in Salpetersäure gelingt durch Behandeln mit Wasser. Konzentriertes Stickstoffdioxid wird gewonnen, wenn man das verd. Gas über Oxyde leitet, die es unter Nitratbildung aufnehmen und später bei höherem Erhitzen in konz. Form wieder hergeben. Auch kann man sich des Ausfrierens bei sehr tiefen Temperaturen bedienen.

Vergleicht man die verschiedenen Formen der Entladungen, die ich vorgeführt habe, miteinander, so gelangt man unwillkürlich zu der Vermutung, daß die Abschreckung bei dem Pauling'schen Prinzip am meisten, bei dem Schönher'schen am wenigsten begünstigt ist. Nimmt man die thermische Theorie der Stickoxydbildung für diese ungekühlten Bögen als richtig und ausreichend an, so sollte der günstigeren Abschreckung die bessere Leistung entsprechen. Die Ausbeuten sowohl wie die Konzentrationen sind aber nach den darüber vorliegenden Daten bei der Verwendung des Schönher'schen Prinzips am günstigsten. Dieser Sachverhalt weckt also Bedenken gegen die benutzte theoretische Vorstellung. Mag auch zutreffen, daß die erreichbare Konzentration in diesen technischen Bögen im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den gekühlten Bögen den thermischen Gleichgewichtswert der NO-Bildung nicht überschreitet, so bleibt doch zu untersuchen, ob die Geschwindigkeit des Rückzerfalls des NO auf dem Abkühlungswege eine reine Temperaturkonzentrationsfunktion ist, oder ob bei den hohen in Frage kommenden Temperaturen ein Einfluß des räumlichen Ionengehaltes auf die Geschwindigkeit des Stickoxydzerfalles besteht, so daß das Tempo des Abklingens der Ionisation für die Stabilisierung des Stickoxyds im ungekühlten Bogen bei Atmosphärendruck von Einfluß ist. Die Entscheidung ist schwierig, weil wir außerstande sind, durch andere Mittel als durch intensive elektrische Entladungen beträchtliche elektrische Spaltungsgrade in Gasen von annähernd atmosphärischem Druck zu erreichen.

Die Rolle der Gasionen führt mich noch einen Augenblick zu dem gekühlten Bogen zurück. Dieser gekühlte Bogen, bei welchem die Bewegung der Luft nicht an den Elektroden vorbei, sondern nur durch die positive Lichtsäule erfolgt, reagiert beim Betrieb mit Wechselstrom sehr deutlich auf den Ionengehalt in der Gasstrecke. Messen wir nämlich in Anlehnung an Warburg und Leithäuser seine Phasenverschiebung mit dem Elektrometer, so finden wir dieselbe um so geringer, je langsamer wir das Gas durch die Lichtsäule leiten und je höher wir den Strom wählen. Bei schwachem Strom und erheblicher Gasgeschwindigkeit blasen wir die Ionen direkt fort. Die Phasenverschiebungen, bei welchen der Betrieb des gekühlten Wechselstrombogens im Quarzrohr gut möglich ist, entsprechen $\cos = 0,5-0,8$ bei 100 mm Druck. Vom Sauerstoff-Stickstoffverhältnis sind sie ziemlich unabhängig.

Unsere ganze technische Kultur beruht auf der Kohle. Vom Ewigkeitsstandpunkte aus be-

trachtet, ist das Entstehen neuer chemischer Prozesse, welche von der Kohle unabhängig sind und die Kraft des fallenden Wassers benutzen, ein grundsätzlicher Fortschritt. Denn die Kohlenvorräte der Erde erschöpfen sich, während die Kraft des fallenden Wassers im Verhältnis unvergänglich genannt werden darf. Aber diesem Ewigkeitsvorteile bei der Verwendung der Wasserkraft halten so viele augenblicklich bestehende Unbequemlichkeiten die Wage, daß es ein großes Interesse hat, die Frage zu untersuchen, ob die Gewinnung von nitrosen Produkten nicht auch wirtschaftlich mit Hilfe von Vorgängen möglich ist, welche von der Kohle ausgehen. Die Bildung nitroser Produkte bei der Explosion von Wasserstoff mit Luft hat zuerst *Bunsen* untersucht. Seither hat es nicht an Versuchen gefehlt, diese Art der Erzeugung nitroser Produkte technisch nutzbar zu machen. Man hat zunächst daran gedacht, die Kraftgewinnung in Explosionsmotoren mit der Erzeugung nitroser Produkte bei der Explosion zu verbinden. Es scheint nicht, daß auf diesem Wege günstige Resultate zu erzielen sind. Bequemere Verhältnisse trifft man bei den ruhig brennenden Flammen. Bei diesen ist die Stickoxydbildung minimal, solange man unter gewöhnlichem Drucke arbeitet. Aber wenn man auf etwa 8—9 Atm. Druck geht, so kann man bei der Verbrennung des Kohlenoxyds mit vorgeheizter Luft auf 100 Mole Kohlen-säure 3—4 Mole Stickoxyd oder Salpetersäure erhalten. Mit einem sauerstoffreicheren Gemenge von 50 Teilen Sauerstoff und 50 Teilen Stickstoff kommt man auf annähernd das Doppelte. Ähnliche Verhältnisse bestehen hinsichtlich der Wasserstoffverbrennung, die Herr *Wolokitin* soeben in meinem Institut unter hohem Druck studiert. Mit 50%iger Sauerstoff-Stickstoffmischung konnte er ohne Vorheizung bisher 3 Mole Salpetersäure auf 100 Mole Wasser erreichen, so daß das Verbrennungswasser direkt eine 10%ige Salpetersäure darstellt. Die technische Zukunft der Druckflammen für die Gewinnung nitroser Produkte läßt sich noch nicht beurteilen. Bei der Verwendung des Kohlenoxydes bietet sich die Möglichkeit, aus den Druckgasen reines Stickstofftetroxyd in fester Form leicht zu gewinnen, da die große Dichtigkeit der Masse einen hohen Gehalt der Raumeinheit an NO_2 und eine leichte Abscheidbarkeit bedingt. Ich möchte glauben, daß die Verbrennungsprozesse nicht Aussicht haben, für die Stickoxydbereitung eine ähnliche Bedeutung wie die elektrische Methode zu gewinnen. Wollen wir also, von der Kohle als Energiequelle ausgehend, zu einem allgemeinen, nicht auf spezielle Verhältnisse beschränkten Verfahren der Stickstoffassimilation gelangen, so müssen wir wohl nach anderen Wegen suchen. Die Stickstoffassimilation, welche sich auf Verwendung der Kohle gründet, hat ein freieres Feld, wenn sie sich auf die Assimilation zu NH_3 richtet. Hier haben wir bisher nur ein in sichtbarer industrieller Entwicklung begriffenes Mischverfahren zu verzeichnen, welches zugleich Wasserkraft und Kohle beansprucht. Der Ausgangspunkt ist in der Beobachtung von *Frank* und *Caro* gelegen, welche fanden, daß Calciumcarbid bei hoher Temperatur begierig Stickstoff aufnimmt. Später hat *Polzenius* einen Zusatz von Chlorcalcium bei diesem Verfahren in

die Industrie eingeführt (Demonstration der Calciumcarbidgezeugung und der Stickstoffabsorption). Man hat sich ursprünglich von dem Additionsprodukte des Stickstoffs an das Calciumcarbid, welches chemisch als Calciumcyanamid, technisch als Kalkstickstoff und Stickstoffkalk bekannt ist, einen Ersatz des Ammoniumsulfats in der Landwirtschaft versprochen. Diese Erwartung hat sich bisher nur unvollkommen erfüllt, und es scheint, daß man dazu übergehen wird, die erzeugte Verbindung mit Hilfe von Wasserdampf zu spalten. Dabei werden Kalk und Kohle zurückgewonnen, freilich in technisch nicht von neuem verwendbarer Form, während der Stickstoff als Ammoniak erhalten wird. Die wirtschaftliche Bedeutung dieses Verfahrens ist noch nicht völlig klar. Seine Freunde machen geltend, daß der Kraftverbrauch auf dem Wege von der Kohle und dem Kalk zum Calciumcarbid von dort zum Kalkstickstoff und schließlich zum Ammoniak niedrig ist, verglichen mit dem Kraftverbrauch bei der Luftverbrennung in den zuvor demonstrierten Verfahren. Die Gegner legen Gewicht darauf, daß der Prozeß der Luftverbrennung nichts erfordert als Kraft, Luft und Wasser, und daß er vergleichsweise ein besonders einfacher Prozeß ist, während das konkurrierende Verfahren der Kohle bedarf und sich in mehreren Stufen abspielt. Vielleicht ist die Zeit nicht mehr fern, in welcher das Ammoniak sich aber ebenfalls in einer einstufigen einfachen Operation, nämlich durch die Zusammenfügung der Elemente technisch gewinnen läßt¹⁾. [A. 48.]

Bemerkungen zu der Veröffentlichung von H. Noll: „Beitrag zu der Entstehung von Ammoniak in eisen- und manganhaltigen Tiefenwässern“.

(Eingeg. 10.3. 1910.)

In Heft 3 dieser Z. vom 21./1. 1910, S. 107, hat sich H. Noll zu meinem Aufsatz: „Beitrag zur Frage der Entstehung von Ammoniak in eisen- und manganhaltigen Tiefenwässern“, Mitteilungen aus der Kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung, Heft 12, Berlin 1909, dahin geäußert, daß nach seinen hierüber angestellten Versuchen er meiner Ansicht nicht beistimmen kann, daß die Bildung von Ammoniak, wie sie in den tieferen Erdschichten durch chemisch-physikalische Vorgänge zustande kommt, sich auch in vitro unter gewöhnlichen Druckverhältnissen abspielen soll. Hierzu möchte ich bemerken, daß meine Beobachtung der Bildung von Ammoniak aus den angegebenen Mineralien in vitro nicht nur auf einer einzigen Feststellung beruht. Alle von mir

¹⁾ Inzwischen hat der Vortragende das von ihm in Gemeinschaft mit *Robertle Rossignol* ausgearbeitete Verfahren der Ammoniakdarstellung aus den Elementen, welches die Badische Anilin- und Sodafabrik übernommen hat, am 18. März dem Naturwissenschaftlichen Verein in Karlsruhe vorgeführt.