

Luftstickstoff

in Industrie und Landwirtschaft.

Von

Prof. Dr. M. Bamberger.

Vortrag, gehalten den 28. Januar 1914.

Mit 14 Abbildungen im Texte.

Eure kaiserliche Hoheit!

Hochansehnliche Versammlung!

Im Jahre 1907 habe ich in unserem Vereine über die „Nutzbarmachung des Luftstickstoffes“ gesprochen und es erscheint vielleicht auffallend, daß schon nach sieben Jahren wieder auf dieses Thema zurückgekommen wird, allein die intensive Entwicklung der Luftstickstoff-industrie rechtfertigt vollkommen die erneuerte Besprechung der Stickstoff-Frage, handelt es sich doch um das Problem der Ernährung des immer zahlreicher werdenden Menschengeschlechtes.

Die Luft besteht vorwiegend aus 20·9 Volum-Prozent Sauerstoff und 78·0 Volum-Prozent Stickstoff und wird in einer Quantität von zirka 11·5 m³ vom Menschen innerhalb 24 Stunden eingeatmet. Der Sauerstoff, der sowohl zum Atmungsprozeß wie für jeden Verbrennungsvorgang notwendig ist, stellt für uns die Lebensluft dar.

Der Stickstoff ist ein die letztgenannten Prozesse nicht unterhaltendes Gas und wird beim Atmen ungenützt in- und exhaliiert, außerdem ist er durch eine große Indifferenz gegenüber chemischen Vorgängen gekennzeichnet.

Die Verbindungen des Stickstoffes sind zur Ernährung alles Lebenden unbedingt nötig und die Erschließung neuer Quellen von Stickstoffverbindungen ist ein Problem geworden, mit dem sich die Techniker seit zirka zwei Jahrzehnten intensiv beschäftigen.

„Der Stickstoff“, so sagt Schulz-Lupitz, einer der ersten Jünger Liebig's 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.“¹⁾

Für die Landwirtschaft ist der Stickstoff von größter Bedeutung. Auf einer gedeihlichen Entwicklung derselben beruht zum erheblichen Teil das Gedeihen der Völker. Und selbst wenn ein Staat durch gewisse Umstände zu einem Industriestaat wird, so bleibt dieser auf die Entwicklung der Landwirtschaft zum mindesten in anderen Ländern angewiesen.²⁾

Bezüglich der Beschaffung des täglichen Brotes ist das Menschengeschlecht nach wie vor auf den fruchtbaren Boden der Mutter Erde angewiesen und unter der Wirkung der Sonnenstrahlen entspringt dem Boden unsere Nahrung.

¹⁾ A. Bernthsen, Über Luftsalpetersäure, Zeitschrift für angewandte Chemie 22 (1909), p. 1167.

²⁾ l. c., p. 1167.

Die Bodenflächen, die zur Produktion von Getreide geeignet sind, besitzen jedoch ein beschränktes Ausmaß und zieht man die Vermehrung des Menschengeschlechtes in Betracht, so läßt sich nicht unschwer absehen, daß die Erde kaum mehr imstande ist, genügende Nahrungsmittel zu liefern, und es würde in nicht allzuferner Zeit eine allgemeine Hungersnot eintreten, wenn wir nicht in der Lage wären, den Boden zu reicherer Ernte anzuspornen.

Sir William Crookes¹⁾ gab bei der Eröffnung der Sitzungen der British Association in Bristol im Jahre 1898 der Sorge Ausdruck, daß es auf die Dauer unmöglich sein werde, der beständig anwachsenden Bevölkerung der Erde Brot zu schaffen, wenn es nicht gelänge, auf künstlichem Wege dem Boden die erforderliche Stickstoffdüngung zu geben, und hob in seiner groß angelegten Rede besonders hervor, daß es eine der größten Erfindungen wäre, den in der Luft befindlichen Stickstoff zu binden.

Inwieweit die Besorgnisse Sir Williams heute noch Gültigkeit haben, mögen Sie aus dem kurzen Referat entnehmen, das ich mir über das Problem der Nutzbarmachung des Luftstickstoffes zu erstatten erlaube.

Liebig hat gelehrt, daß zum Wachstum und zur Entwicklung der Pflanze dem Ackerboden

1. der Stickstoff in gebundener Form als Ammoniak oder Salpetersäure,

¹⁾ Report of the 68th Meeting of the British Association Bristol, p. 3.

2. die Posphorsäure und

3. das Kali zugeführt werden müssen.

Die Vorräte an den zwei zuletzt genannten Stoffen dürften wegen ihres reichen Vorkommen in der Erdrinde kaum erschöpft werden.

Viel ungünstiger sind die Verhältnisse beim Stickstoff. Wir besitzen zwar unermessliche Vorräte dieses Elementes in der Atmosphäre, allein die Pflanzen vermögen im allgemeinen nicht den Stickstoff aus dem Luftmeer zu assimilieren.

Eine Ausnahme davon macht die Familie der Leguminosen, die nach den Untersuchungen von Hellriegel und Willfarth imstande sind, den elementaren Stickstoff unter Mithilfe von bakterieller Tätigkeit aufzunehmen. Es können daher die Leguminosen als Stickstoffsammler, die Gramineen als Stickstoffzehrer angesprochen werden. Die großen Hoffnungen, welche sich seinerzeit an die durch Bakterien vermittelte Bindung des atmosphärischen Stickstoffes knüpften, haben sich in der landwirtschaftlichen Praxis nicht erfüllt.

Der Stickstoffbedarf der Pflanzen wird hauptsächlich aus anorganischen, im Boden vorhandenen Verbindungen, besonders salpetersauren Salzen gedeckt. Die von der Pflanze aufgebauten Stickstoffverbindungen (Eiweiß) bilden die Quelle für den Stickstoffverbrauch des tierischen Lebensprozesses.

Die Ausscheidungsprodukte des letzteren gehen ebenso wie die abgestorbenen Pflanzen bei der Fäulnis teilweise in Ammoniak (NH_3) über. Im Boden wird das-

selbe bei Gegenwart von Luft unter Mitwirkung von Bakterien zu salpetersauren Salzen oxydiert, welche wieder von der Pflanze als Nahrung herangezogen werden.

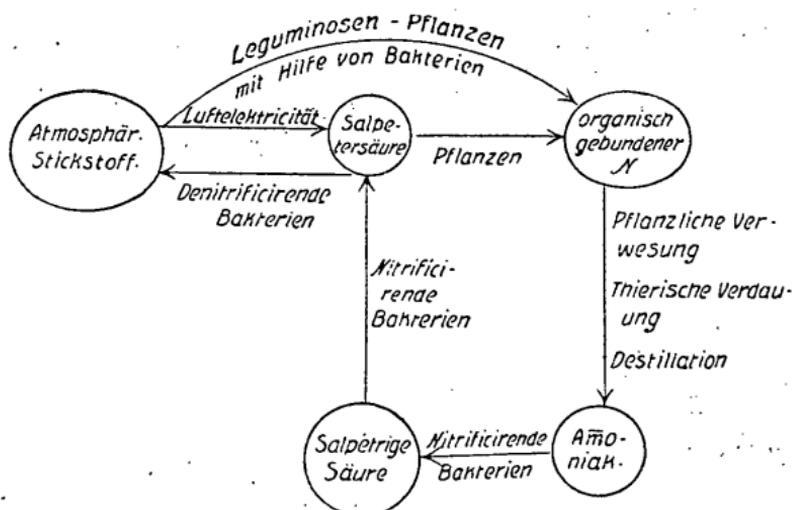


Fig. 1.

Aus dem obigen Schema (Fig. 1)¹⁾ mag der Kreislauf, den der Stickstoff im Pflanzenreich erfährt, ersehen werden.

Bei diesem Kreislauf sind nun bedeutende Verluste an gebundenem Stickstoff nicht zu vermeiden, da dieser bei der Verbrennung der organischen Substanz in elementaren Stickstoff übergehen kann. Ganz gewaltige Verluste ergeben sich daraus, daß in großen Städten die

¹⁾ Fig. 1 aus A begg, Handbuch der anorganischen Chemie, III. Bd., p. 215. (Erschienen bei S. Hirzel, Leipzig, 1907.)

menschlichen und tierischen Ausscheidungsstoffe den Flüssen und nicht dem Ackerboden zugeführt werden. Diese Faktoren bewirken im Verein mit noch vielen anderen das sogenannte „Stickstoffdefizit“, das durch reichliche Zufuhr von Stickstoff in Form von salpetersauren Salzen oder schwefelsaurem Ammoniak gedeckt werden muß. Letztgenannte Verbindung wird in großen Quantitäten als Nebenprodukt bei der trockenen Destillation der Steinkohle in den Gasanstalten und Kokereien erhalten. Die Weltproduktion an schwefelsaurem Ammoniak, welche natürlich von der Entwicklung genannter Industrien abhängig ist, betrug im Jahre 1860 etwa 10.000 Tons und stieg bis zum Jahre 1911 auf 1,181.000 Tons im Werte von 328 Millionen Mark.¹⁾ Österreich-Ungarn produzierte im Jahre 1910 100.000 t und die geförderte Menge an Steinkohle betrug in letztgenanntem Lande 15,150.000 t (E. Donath u. A. Indra). Diese Mengen an Ammoniaksalzen würden absolut nicht genügend sein, um die Ansprüche des Bodens an Stickstoff zu decken.

Auf nachstehender Tabelle sind die wichtigsten Stickstoffquellen übersichtlich zusammengestellt.

Stickstoffquellen.

Nitrate (Chilesalpeter).

Gaswaser (schwefelsaures Ammoniak).

Cyanverbindungen (Gasreinigungsmasse).

¹⁾ A. Bernthsen, Die synthetische Gewinnung des Ammoniaks. Zeitschrift für angewandte Chemie 26 (1913), p. 16.

Stallmist.

Guano.

Wollabfälle, Haarabfälle, Hornabfälle, Lederabfälle,
Schlachthausabfälle.

Atmosphärischer Stickstoff (N).

- A. Wird von Leguminosen aufgenommen.
- B. Bindung durch Oxydation:
 - a) Birkeland-Eyde-Verfahren.
 - b) Schönherr-Verfahren.
 - c) Pauling-Verfahren.
- C. Bindung durch Vereinigung mit Wasserstoff — Ammoniak — Haber-Verfahren.
- D. Bindung in Form von Stickstoffmetallen — Nitride — Serpek-Verfahren.
- E. Bindung durch Calcium-Carbid — Kalkstickstoff — Frank-Caro-Verfahren.

Die Lager von Chilesalpeter, welche man gewohnt war, als unerschöpflich hinzustellen, dürften in nicht allzuferner Zeit abgebaut sein. Doch ist an Stelle der früheren pessimistischen Schätzung der Salpetervorräte eine ruhigere Auffassung zutage getreten. Die sehr verstärkte Salpeterproduktion sowie der erhebliche Preisrückgang des Salpeters lassen vielleicht den Schluß zu, daß die Salpeterlager noch für einige Generationen genügend Material enthalten.¹⁾

¹⁾ E. Donath und A. Indra, Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure und salpetriger Säure, p. 5 (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. XIX).

„Nach den letzten Schätzungen der chilenischen Regierung, die natürlich auch nur annähernd richtig sein können, soll eine Minimalmenge von 340 Millionen Tons in leicht abbauwürdigen Lagerstätten vorhanden sein, was für eine jährliche Produktion von 2·5 Millionen Tonnen eine Minimaldauer von 136 Jahren gibt.“¹⁾

Die Salpeterindustrie bringt dem chilenischen Staate zurzeit etwa 104 Millionen Kronen an Ausfuhrzoll ein, d. h. mehr als die Hälfte seiner gesamten Einkünfte.^{2) 3)} Das große Bedürfnis an Stickstoff spricht sich am deutlichsten in der Entwicklung des Weltkonsums⁴⁾ an Salpeter aus.

Jahr	Weltkonsum an Salpeter in Tonnen	Jahr	Weltkonsum an Salpeter in Tonnen
1831	100	1900	1,334.000
1840	7.000	1905	1,566.000
1850	20.000	1906	1,640.000
1860	50.000	1907	1,672.000
1870	103.000	1908	1,746.000
1880	230.000	1909	1,945.000
1885	445.000	1910	2,274.000

¹⁾ E. Donath und A. Indra, l. c., p. 5.

²⁾ Zeitschrift für angewandte Chemie (1909), p. 1170.

³⁾ Junghann, Die Salpeterindustrie Chiles mit besonderer Berücksichtigung ihrer Wirtschaftslage (Glückauf), Referat. Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen, 9 (1914), p. 172.

⁴⁾ E. Donath und A. Indra, l. c., p. 4.

Jahr	Weltkonsum an Salpeter in Tonnen	Jahr	Weltkonsum an Salpeter in Tonnen
1890	893.000	1911	2,313.000 ^{1), 2)}
1895	1,025.920	1912	2,493.000 ³⁾

Wie aus dem Mitgeteilten hervorgeht, ist das Stickstoffproblem aus dem stets anwachsenden Bedürfnis der Landwirtschaft an gebundenem Stickstoff hervorgegangen. Da nun letztere sowie die Industrie vollständig abhängig von Stickstoffverbindungen sind, müßte eine Erschöpfung der Lager von Chilesalpeter für die gesamte Menschheit geradezu katastrophal werden, wenn nicht rechtzeitig Ersatz geschaffen würde.⁴⁾

Nach W. Kochmann versteht man unter Stickstoff-Frage im weiteren Sinne „das Problem der Versorgung von Industrie und Landwirtschaft mit chemisch gebundenem Stickstoff“.

„Unter Salpeterproblem versteht man einen Teil der gesamten Stickstoff-Frage; die Frage nämlich, wie der Bedarf der Kulturwelt an chemisch gebundenem Stickstoff gedeckt werden kann, wenn die Salpeterlager

¹⁾ Letztere Zahl nach Angaben der englischen Firma Henry Bath and Son. Chem. Ind. 1912, S. 113.

²⁾ Der totale Wert der genannten Salpetermenge beträgt an 467 Millionen Mark.

³⁾ Die Salpeterindustrie Chiles im Jahre 1912. Cöthener Chemiker-Zeitung 37 (1913), p. 1585.

⁴⁾ A. Perlick, Die Luftstickstoffindustrie in ihrer volkswirtschaftlichen Bedeutung, p. 1 (Leipzig, W. Klinkhardt).

Chiles erschöpft sind oder nicht mehr abbauwürdig sind.“¹⁾

Die moderne Salpeterfrage hat eine außerordentliche Bedeutung, wenn man in Betracht zieht, daß fast sämtliche Heeresverwaltungen bei Deckung ihres Bedarfes an Salpeter auf den Chilesalpeter angewiesen sind. Die ganze Sprengstoffindustrie sowie viele andere Industrien basieren auf letzterem und würden bei Erschöpfung der chilenischen Vorräte völlig lahmgelegt werden.

„Die Entwicklung der Produktionsfähigkeit unserer heutigen landwirtschaftlichen Betriebe ist zu gutem Teile erst auf Grund eines großen Salpeterverbrauches möglich geworden.“

Aus Fig. 2 ist die Menge von Nitraten zu ersehen, welche in den verschiedenen Ländern Europas pro Hektar Boden verwendet werden.²⁾

„Eine etwa eintretende ‚Salpeternot‘ würde unter den zur Zeit herrschenden Verhältnissen nicht allein schwere volkswirtschaftliche Nachteile hervorrufen, sie würde vielleicht auch in politischer Hinsicht wesentliche Umgestaltungen nach sich ziehen.“

„Es scheint, als ob der Salpeter vornehmlich zu denjenigen Dingen zählt, welche, seitdem sie im wirtschaft-

¹⁾ W. Kochmann, Deutscher Salpeter. Die Erzeugung von Salpeter aus Ammoniak, p. 7. (Berlin 1913, F. Siemenroth).

²⁾ Die Karte (Fig. 2) ist von dem Werke Em. Miège, „Les Nouveaux Engrais Azotés“, Paris, Librairie J. B. Baillièrre et Fils, 1913, entnommen.

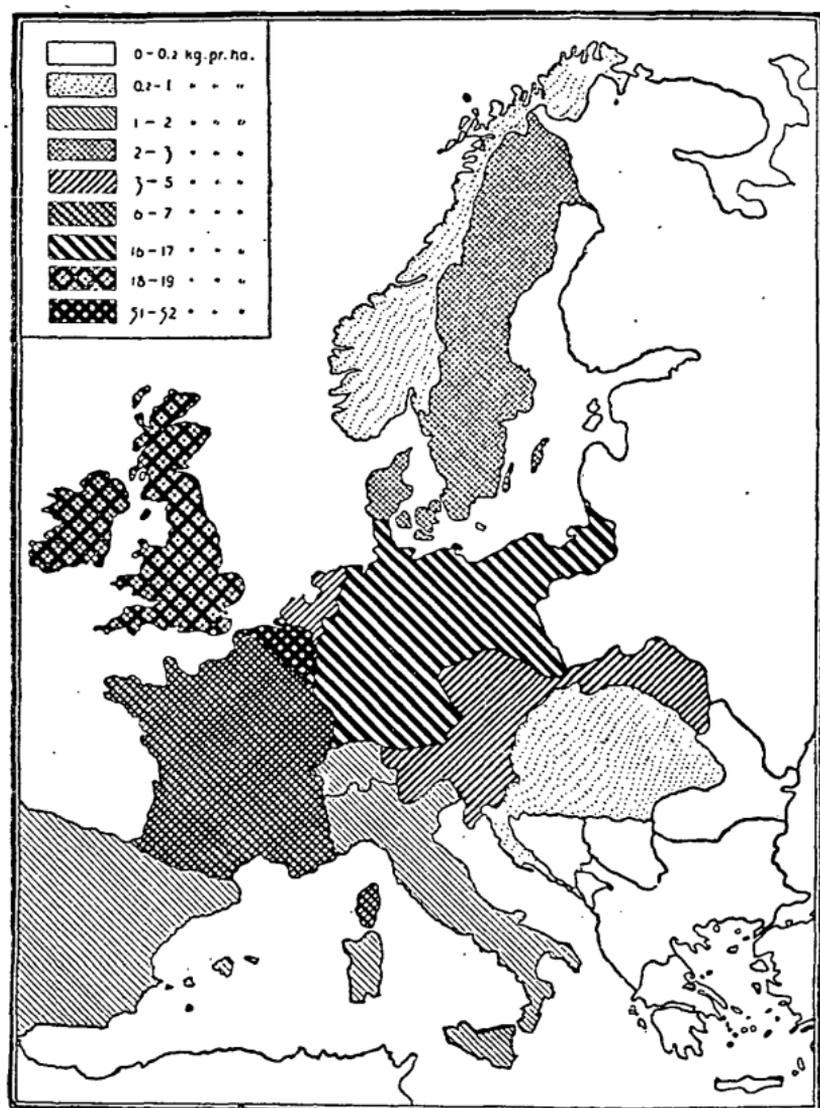


Fig. 2.

lichen Leben eine Rolle zu spielen anfangen, von Zeit zu Zeit allgemeinere Beunruhigung verursachen. Die Salpeterfrage ist in der Wirtschaftsgeschichte der europäi-

schen Staaten keineswegs neu. In modifizierter Form und innerhalb der engen Grenzen einer erst im Entstehen begriffenen Volkswirtschaft hat sie schon vor Jahrhunderten die Gemüter oftmals erregt und manchem Fürsten und Staatsmanne schwere Sorgen bereitet.“¹⁾

Wir leben in einem unermeßlichen Meere von Stickstoff. Trotzdem ist es der Wissenschaft und Industrie erst seit kurzer Zeit gelungen, den Stickstoff der Atmosphäre zu binden. Unter den gewöhnlichen Verhältnissen ist das genannte Element sehr träge, erst bei hoher Temperatur ist es ein reaktionsfähiger Grundstoff.

„Berzelius, der berühmte schwedische Chemiker, sagt vom Stickgas, daß es schwer zu erkennen ist, weil es sich durch keine recht ausgezeichneten Merkmale von anderen Gasen unterscheiden läßt, sondern nur durch die ihm fehlenden Eigenschaften erkannt werden kann.“²⁾

Das genannte Gas wird deshalb in der Technik vielfach dort angewendet, wo es gilt, Substanzen gegen die Einwirkung von Sauerstoff zu schützen und Oxidationen hintanzuhalten.

Das Vakuum von Thermometerröhren, welche für hohe Temperaturen bestimmt sind, wird mit Stickstoff

¹⁾ O. Thiele, Salpeterwirtschaft und Salpeterpolitik p. 1, 2 (in Zeitschrift für die gesamte Staatswissenschaft, herausgegeben von K. Bücher, Tübingen, Lauppsche Buchhandlung).

²⁾ A. Bernthsen, Die synthetische Gewinnung des Ammoniaks. Zeitschrift für angewandte Chemie 26 (1913), p. 10.

gefüllt. Leicht brennbare Flüssigkeiten wie z. B. Benzin werden bei der Aufbewahrung mit Stickstoff überschichtet (Patent Martini-Hüneke). Fahrrad und Automobilreifen werden mit Stickstoff aufgeblasen.

In jüngster Zeit wurde von A. Börner vorgeschlagen, die auf den Zeppelinschen Luftschiffen befindlichen Ballonetts mit weiteren Ballonetts, die mit Stickstoff gefüllt sind, zu umgeben, damit Knallgasexplosionen vermieden würden.¹⁾

Es ist schon seit längerer Zeit bekannt, daß Elemente wie z. B. Silicium, Lithium, Calcium, Magnesium, Aluminium, die Eigenschaft besitzen, Stickstoff zu absorbieren, und es kann derselbe aus den so erhaltenen Nitriden bei Behandlung mit Wasser in Form von Ammoniak gewonnen werden.

Versuch: Aluminium oder Magnesium verbinden sich bei hohen Temperaturen mit Stickstoff und läßt sich diese Reaktion sehr schön mit einem von Professor F. Ruß²⁾ angegebenen Apparat (Fig. 3) demonstrieren. Letzterer ist ein elektrischer Widerstandsofen und der Kohlenstab *A* kann mit Hilfe des elektrischen Stromes auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt werden. Die von Fett sorgfältig gereinigte Aluminiumbronze wird um den

¹⁾ R. Piclet, Zeitschrift für angewandte Chemie, 26 (1913), p. 782.

²⁾ F. Ruß, Zeitschrift für Elektrochemie 19 (1913), p. 923. Das Klischee zu Fig. 3 wurde von der Verlagsbuchhandlung Wilhelm Knapp in Halle a./S. freundlichst zur Verfügung gestellt.

Stab *A* herumgelegt und wird durch ein gasdurchlässiges Material wie Kohle, Alundum, gehalten. Über

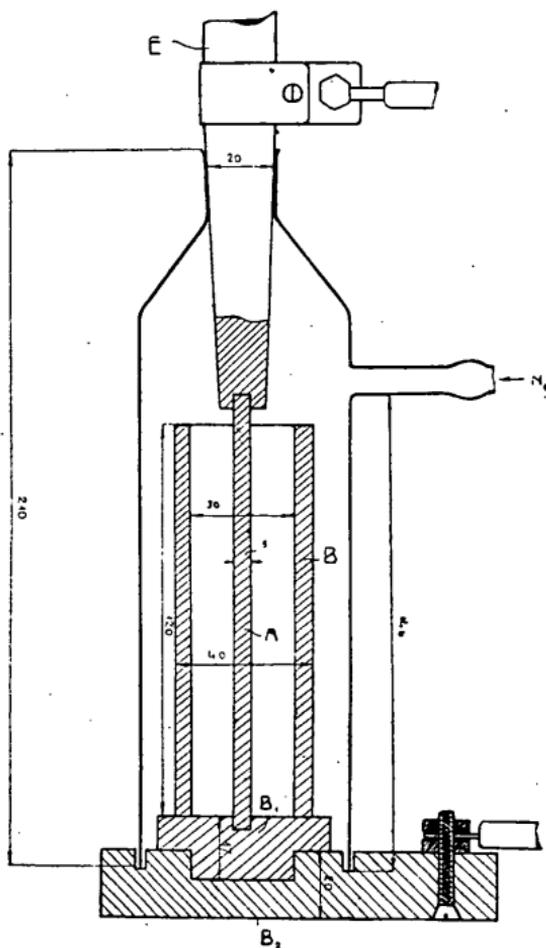
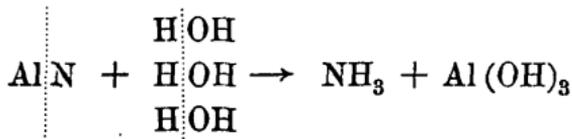


Fig. 3.

die ganze Vorrichtung wird eine Glasglocke, die mit einem Ansatzrohr versehen ist, gestülpt und hierauf Stickstoff aus einer Bombe durch die Glasglocke geleitet und

nach Verdrängung der atmosphärischen Luft wird der Kohlenstab auf hohe Temperatur erhitzt, wobei ein sehr starker Stickstoffstrom durch die Glocke geht. Ist die Reaktion ordentlich in Gang gekommen, ist also der nötige Initialimpuls, d. h. hohe Temperatur auf das Gemenge von Aluminium und Stickstoff ausgeübt worden, so geht die Reaktion auch nach Ausschaltung des Stromes unter glänzender Lichtentwicklung weiter und es werden sehr bedeutende Mengen von gasförmigem Stickstoff absorbiert (27 g Aluminiumpulver nehmen zirka 11·2 Liter Stickstoff auf).

Das gebildete Produkt, Aluminiumnitrid, AlN , stellt eine weiße Masse dar, die mit Wasser und Alkalien unter Bildung von Ammoniak und Aluminiumhydroxyd reagiert.



Versuch: Das gebildete Aluminiumnitrid wird in einem Kolben mit verdünnten Alkalien gekocht und das entweichende Ammoniak auf einem mit Phenolphthalein-Sulfosäure, Chlorkalzium und Glycerin imprägnierten Papierschirm geleitet, worauf auf letzterem geschriebene Schriftzüge zum Vorschein kommen, wodurch die Anwesenheit von Ammoniak nachgewiesen wird.

Die Quantitäten von Stickstoff, die uns die atmosphärische Luft zur Verfügung stellt, sind ganz enorm. Einige Beispiele sollen die Uerschöpflichkeit des atmosphärischen Stickstoffes illustrieren.

Prof. Birkeland hat berechnet, daß die über jedem Quadratkilometer ruhende Stickstoffmenge im ungefähren Betrag von 8 Millionen Tons den Salpeterbedarf der ganzen Welt auf wenigstens 25 Jahre decken kann.

Da unser Planet zirka 510 Millionen km² Oberfläche aufweist, so würden die in unserer Atmosphäre vorhandenen Stickstoffmengen für etwa 12 Milliarden Jahre ausreichen.¹⁾

Die Atmosphäre enthält über der Fläche eines Hektars so viel Stickstoff, als die ganze deutsche Jahreseinfuhr aus Chile beträgt.

Ingenieur L. Wilk hat nachstehende Berechnung ausgeführt:

Der Flächeninhalt Wiens beträgt rund 18·000 ha = 180 Millionen Quadratmeter. Über einem einzigen Quadratmeter der Erdoberfläche lagern acht Tons Stickstoff und dieser kann passend fixiert 45—50 Tons Salpeter liefern. Die über Wien schwebende Stickstoffmenge wäre zur Erzeugung von 9000 Millionen Tons Salpeter ausreichend, eine Quantität, welche den Weltkonsum für die nächsten 6000 Jahre decken würde.

Der Stickstoff der Atmosphäre in Salpeter (15·5 % Stickstoff) umgewandelt, würde die Erde mit einer Kruste von zirka 41 m Höhe bedecken. Der Salpeter-

¹⁾ H. Lipschütz, Die verschiedenen Verfahren zur Bindung des Luftstickstoffes und deren Bedeutung für die praktische Landwirtschaft, p. 3. (Sonderabdruck aus der Österr. Gutsbesitzerzeitung.)

verbrauch 1912 hingegen ist bei gleicher Höhe von 41 m auf einer Fläche von 200×200 m unterzubringen, entsprechend der dreifachen bebauten Fläche des Technischen Museums.¹⁾

Im Nachfolgenden sollen nun die bereits auf p. 517 angegebenen Methoden zur Fixierung des Luftstickstoffes besprochen werden.

Bindung des atmosphärischen Stickstoffes durch Oxydation.

a) Birkeland-Eyde-Verfahren.

Schon 1785 beobachtete Cavendish und beinahe gleichzeitig Priestley, daß beim Durchschlagen elektrischer Funken durch eine abgeschlossene Menge Luft sich Stickstoff-Sauerstoffverbindungen bilden.

1859 wurde das erste Patent zur technischen Herstellung der Salpetersäure aus atmosphärischer Luft genommen, und zwar war es Madame Lefebvre²⁾ aus Paris, die in England ein Verfahren unter dem Titel: „Manufacture of nitric acid“ anmeldete. Ob dieses Patent jemals ausgeübt wurde, ist nicht zu eruieren.

Im Jahre 1889 arbeitete Werner Siemens unter chemischer Beratung von A. W. Hoffmann über die elektrische Fixierung des Stickstoffes. Weitere Versuche

¹⁾ Herr Professor Ruß hatte die Güte, die obige Berechnung zur Verfügung zu stellen.

²⁾ Neuburger, Zeitschrift für angewandte Chemie, 18 (1905), p. 1844.

von Siemens, Fröhlich und Erlwein konnten kein industrielles Ergebnis liefern, da damals die Hochspannungstechnik noch nicht so entwickelt war und andererseits die elektrischen Entladungen relativ teuer arbeiteten.

Die berühmten englischen Physiker Crookes und Lord Rayleigh machten besonders darauf aufmerksam, welche große Rolle die Elektrizität bei der Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff zu Stickoxyd spielt. Genanntes Oxyd ist eine endotherme Verbindung, das heißt eine solche, bei deren Bildung Wärme absorbiert, während sonst bei der Entstehung chemischer Verbindungen gewöhnlich Wärme entwickelt wird.

Die Flamme des verbrennenden Stickstoffes kann nicht die Entflammung neuer Mengen des brennbaren Gemisches aus Stickstoff und Sauerstoff hervorrufen, sondern sie verbraucht selbst Wärme und müßte erlöschen, wenn sie nicht fortwährend durch Zufuhr elektrischer Energie aufs neue entzündet würde. Sonst hätte schon der erste Blitzstrahl, welcher die irdische Atmosphäre traf, diese entzünden und durch Bildung großer Mengen von Salpetersäure die Lebensentwicklung auf der Erde verhindern müssen. (Nach Foerster.¹⁾)

Die Rayleigh-Crookesschen Arbeiten wurden technisch durchgeführt von zwei Amerikanern, dem Elektrotechniker Bradley und dem Chemiker Lovejoy. Es wurden elektrische Entladungen, die man als intermit-

¹⁾ Zeitschrift für Elektrochemie 12 (1906), p. 526.

tierende Lichtbögen bezeichnet, benützt. Zur industriellen Ausnützung der Arbeiten genannter Forscher wurde die Atmospheric Products Co. gegründet und keine der Niagara-Unternehmungen hat in der Welt ein größeres Interesse gefunden als diese.¹⁾ Da die Apparate zu kompliziert waren und nur geringe Energiemengen aufnehmen konnten, wurde das Verfahren 1904 aufgegeben.

Von größter Wichtigkeit ist nun das Verfahren, das 1903 von Professor Christian Birkeland in Christiania und Ingenieur S. Eyde angegeben wurde. Genannte Forscher oxydieren den Stickstoff der Luft mittels des in derselben vorhandenen Sauerstoffes. Der Kern der sogenannten Birkeland-Eyde-Methode besteht darin, daß der zwischen zwei Elektroden erzeugte elektrische Wechselstrom-Lichtbogen vermittels eines starken Elektromagnets in eine große scheibenförmige Flamme verbreitert wird. Die Wirkung des magnetischen Feldes äußert sich darin, daß der zwischen den Elektroden auftretende Lichtbogen sich kreisend verbraucht, nach außen wandelt und schließlich reißt, wenn sich zwischen den Elektroden ein neuer gebildet hat. Letzterer schlägt wieder denselben Weg ein und diese Erscheinung kann sich je nach den Versuchsbedingungen bis zu tausendmal in der Sekunde wiederholen, welcher Vorgang auch als elektromagnetisches Gebläse bezeichnet wird.

Diese von dem magnetischen Felde zerpeitschten

¹⁾ Haber, Zeitschrift für Elektrochemie 19 (1903), p. 381.

Flammen befördern nun in außerordentlich hohem Maße die Verbrennung des Luftstickstoffes.

Birkeland-Eyde ist es gelungen, Flammenscheiben von zwei Metern im Durchmesser zu erhalten, und stellen diese wohl die größten elektrischen Entladungen

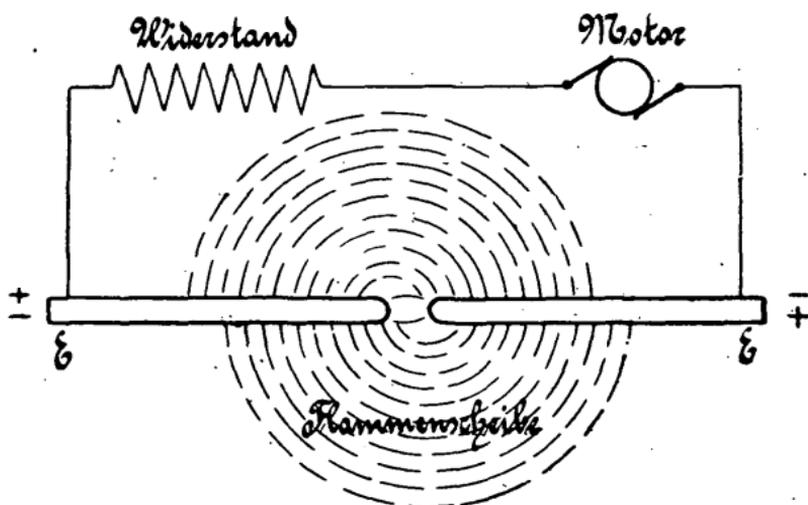


Fig. 4.

vor, welche jemals längere Zeit im Gange gehalten wurden. Die Elektroden bestehen aus Kupferröhren von 15 mm Durchmesser und werden mit Wasser gekühlt.

Versuch: Demonstration des elektromagnetischen Gebläses (Fig. 4,¹⁾ 5²⁾.

¹⁾ Fig. 4 ist dem Lehrbuche der chemischen Technologie von B. Neumann, p. 201, erschienen bei S. Hirzel, Leipzig, entnommen.

²⁾ Fig. 5 ist dem vorher zitierten Werke von Em. Miège entnommen.

Die Ausbeute an Stickoxyden ist eine geringe; selbst bei hohen Temperaturen wird nur ein sehr kleiner Teil des Stickstoffes zu Oxyd verbrannt; so hat Nernst be-

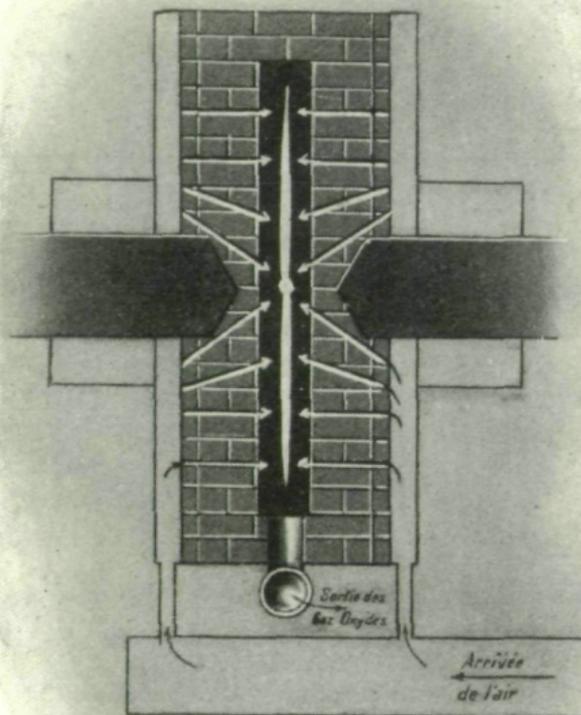
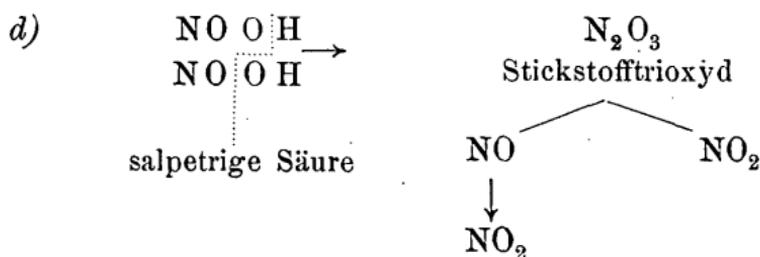
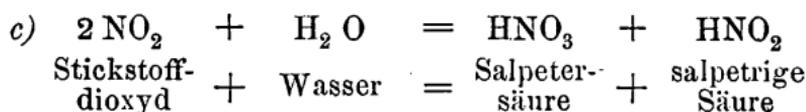
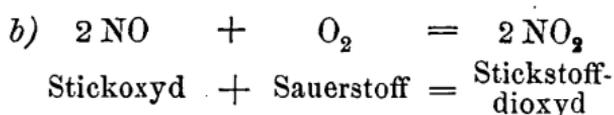
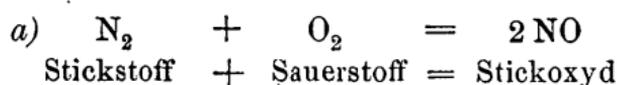


Fig. 5.

wiesen, daß bei 2000° nur etwa 1% , bei 3000° etwa 5% der Luft oxydiert werden.

Die Reaktionen, welche sich nun bei der Bildung der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen sowie bei deren

Umwandlung in Salpetersäure und salpetrige Säure abspielen, werden durch nachfolgende Gleichungen ausgedrückt:



Versuch (Fig. 6): Es wurde, um die Umwandlung des Stickstoffoxydes in Stickstoffdioxyd zu demonstrieren, ersteres aus Kupfer und Salpetersäure hergestellt und in dem großen Zylinder aufgesammelt. Durch Zuführung von Sauerstoff tritt intensive Braunfärbung des früher farblosen Gases ein und das gebildete Stickstoffdioxyd löst sich im Sperrwasser nach (c) zu Salpetersäure und salpetriger Säure. Durch wiederholtes Zuströmenlassen von Sauerstoff konnte endlich der ganze Zylinder mit Wasser gefüllt werden.

Um nun zur Fabrikation der Salpetersäure nach Birkeland-Eyde zurückzukehren, sei zunächst bemerkt, daß sich die Wechselstrom-Flammenscheibe in flachen, mit Kupfer gepanzerten Öfen aus feuerfestem Ton eingeschlossen befindet, durch welche ein kräftiger Strom von Luft durchgejagt wird (in Notodden 75.000 l pro Minute).

Aus diesem elektrischen Ofen strömt die Luft, welche zirka 1 Prozent Stickoxyd (NO) enthält und eine Temperatur von 700° besitzt, in eine Sammelleitung und wird die hohe Temperatur der genannten Gase dazu benutzt, um die Calciumnitratlösungen ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)

einzudampfen, und durchlaufen sie zu diesem Behufe in einem größeren Röhrensystem die mit genannter Lauge gefüllten Behälter. Das so auf 200° abgekühlte Gas gelangt in die Oxydationskammer, wo das Stickoxyd in Stickstoffdioxid (NO_2) übergeht. Dieses strömt dann in zwei mit Quarz gefüllte Granittürme. Im ersten Turm fließt 30 pro-

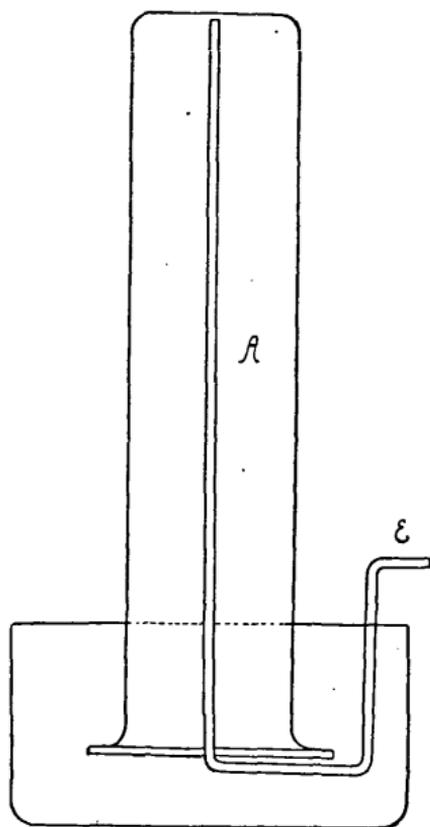


Fig. 6.

zentige Salpetersäure von oben nach unten, im zweiten wird der Quarz durch Wasser berieselt. Beim Durchgang des Stickstoffdioxyds bildet sich nun im zweiten Turm 30 prozentige Salpetersäure, die, in den ersten gebracht, sich dann auf 50 prozentige Säure anreichert. Diese fließt dann in einen Behälter, der mit Kalkstein beschickt ist, und es bildet sich in demselben die Calciumnitratlauge, welche, wie früher erwähnt, durch die heißen Ofengase eingedampft wird.¹⁾

Das besprochene Verfahren wird in größtem Maßstabe in Norwegen, dem Lande der mächtigen Kraftfälle, ausgeführt. Kaum in irgend einem anderen Lande Europas dürften sich Wasserkräfte in einer für ihre Gewinnung und Umsetzung in elektrische Energie so günstigen Anordnung finden wie hier.²⁾

Aus nachstehender Zusammenstellung^{3) 4)} ist die rapide Entwicklung der Luftstickstoffindustrie Norwegens zu ersehen.

¹⁾ Muthmann, Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure 50 (1906), p. 1173.

²⁾ O. N. Witt, Das neue technisch-chemische Institut der k. Technischen Hochschule zu Berlin 1906.

³⁾ S. Eyde, Oxidation of Atmospheric Nitrogen and Development of Resulting Industries in Norway (The Journal of Industrial and Engineering Chemistry 4 (1912), p. 771).

⁴⁾ Auch in Transactions and Organisation eight International Congress of Applied chemistry, Washington and New York, 1912, p. 169.

Betriebs- eröffnung	Fabrik	Wasserkraft in PS.	Zahl der Beamten	Zahl der Arbeiter
Juli 1903 .	Frognerkilen	25	2	2
Okt. 1903	Ankerlökken	150	4	10
Sept. 1904	Vasmoen . .	} 1.000	} 6	} 20
Sept. 1904	Arendal . . .			
Mai 1905 .	Notodden . .	2.500	4	35
Mai 1907 .	Notodden . .	} 42.500	} 12	} 403
Nov. 1911	Svaelffos . .			
Nov. 1911	Liengefos . .	} 200.000	} 143	} 1340
Nov. 1911	Rjukan I . . .			

Der Gesamtexport an „Norgesalpeter“, wie der in Norwegen aus Luftstickstoff auf elektrischem Wege erzeugte Kalksalpeter genannt wird, belief sich

im Jahre 1905 auf	115 Tonnen
„ „ 1906 „	589 „
„ „ 1907 „	1.344 „
„ „ 1908 „	7.053 „
„ „ 1909 „	9.422 „
„ „ 1910 „	13.531 „
„ „ 1911 „	zirka 20.000 „ ¹⁾

Der Norgesalpeter ist ein Kalksalpeter $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ und kommt entwässert (mit $2\text{H}_2\text{O}$) in kristallinen Brocken mit 13 Prozent Stickstoff in den Handel.

Die derzeitige jährliche Produktion beträgt für die Fabriken in Notodden 25.000 Tonnen und für das Werk am Rjukanfos 80.000 Tonnen. In Deutschland verwendet die chemische Großindustrie bereits erhebliche Men-

¹⁾ E. Donath und A. Indra, l. c., p. 7.

gen von Kalksalpeter. Der Import in diesem Produkt betrug für das erste Halbjahr 1912 124.676 dz.¹⁾

Es wurden einige Lichtbilder projiziert, welche sich auf das eben geschilderte Birkeland-Eyde-Verfahren beziehen.

b) Schönherr-Verfahren.

1905 gelang es O. Schönherr^{2) 3)} im Verein mit Ingenieur Hessberger, ein Verfahren technisch auszuarbeiten, bei welchem die Oxydation des Luftstickstoffes unter Zuhilfenahme eines elektrischen Lichtbogens durchgeführt wird.

Im Innern eines eisernen Rohres wird ein elektrischer Lichtbogen durch das Durchleiten eines starken Luftstromes in tangentialer Richtung zu einem Flammenband von bedeutender Länge auseinandergezogen. Es wird so eine in der Achse des Rohres ruhig brennende Lichtsäule von zirka 5 m Länge erhalten, welche die eingeleitete Luft teilweise in Stickoxyd umwandelt. Die Aufarbeitung des Stickoxyds geschieht in ähnlicher Weise wie beim Birkeland-Eyde-Verfahren geschildert wurde.

Das Verfahren wird von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Norwegen (Kristianssand) ausgeführt und

¹⁾ A. Perlick, l. c., p. 35.

²⁾ O. Schönherr, Die Oxydation des Stickstoffes der Luft. Zeitschrift für angewandte Chemie 21 (1908), p. 1633.

³⁾ A. Bernthsen, Über Luftsalpetersäure. Zeitschrift für angewandte Chemie 22 (1909), p. 1167.

werden einige Lichtbilder, die sich auf die Fabrikation beziehen, projiziert.

Versuch: In einem aus Glas hergestellten Demonstrationsapparat¹⁾ (Fig. 7) wird das besprochene Flammenband erzeugt und die entstandenen nitrosen Gase in einen an den Apparat angeschlossenen Kolben, der Jodkaliumstärkekleister-Papier enthielt, geleitet. Durch die Einwirkung des gebildeten Stickstoffdioxyds (siehe p. 532) wurde das Papier intensiv blau gefärbt und auf diese Weise die Anwesenheit des genannten Oxyds nachgewiesen.²⁾

c) Pauling-Verfahren.

Die Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft in Gelsenkirchen verwertet die Patente der Gebrüder H. und G. Pauling und errichtete in Patsch a. Brenner bei Innsbruck ein Werk, das mit Hilfe der Wasserkraft³⁾ der Sill betrieben wird. Es ist als sehr erfreulich zu bezeichnen, daß die Stickstoff-Fixierung nach einem Oxydationsverfahren auch in Österreich festen Fuß fand. Paulings Methode beruht auf der Verwendung von Elektroden, welche die Gestalt der Hörner-Blitzableiter

¹⁾ Der oben erwähnte Apparat wurde von der Badischen Anilin- und Sodafabrik dem Laboratorium für anorganische Experimentalchemie geschenkweise überlassen.

²⁾ Durch Einwirkung von Stickstoffdioxyd (NO_2) auf Jodkaliumstärkekleister wird Jod frei gemacht, das auf den Stärkekleister unter Bläuung desselben einwirkt.

³⁾ Es sollen zirka 15.000 PS. betragende Wasserkräfte zur Verfügung stehen. A. Perlick, l. c., p. 9.

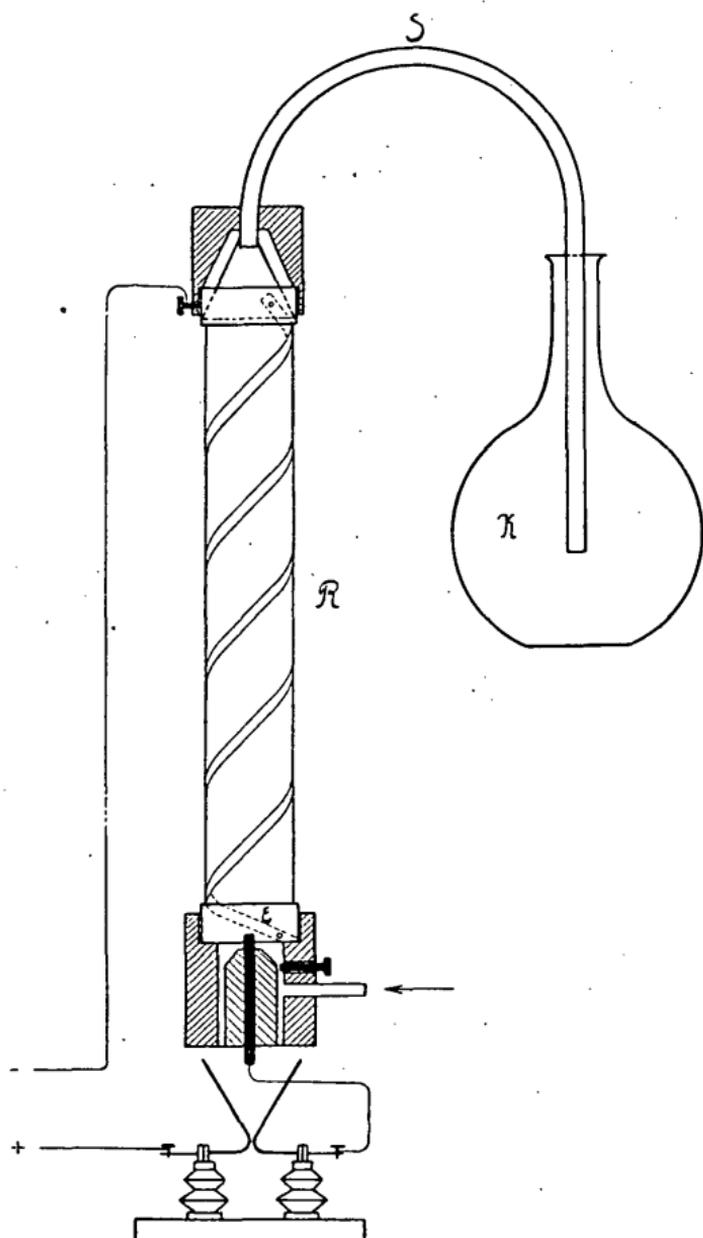


Fig. 7.

besitzen. Zwischen letzteren wird ein Flammenband erzeugt, das sich im Raume bewegt, und Luft durchgeblasen. Zur Abkühlung des gebildeten Stickoxyds wird abgekühltes Reaktionsgemenge dazugeleitet. Die den Ofen verlassenden Gase werden dann auf Salpetersäure weiter verarbeitet.¹⁾

Versuch: Unter eine große Glasglocke (Fig. 8²⁾) sind zwei Eisenelektroden *c* eingeführt und es wird zwi-

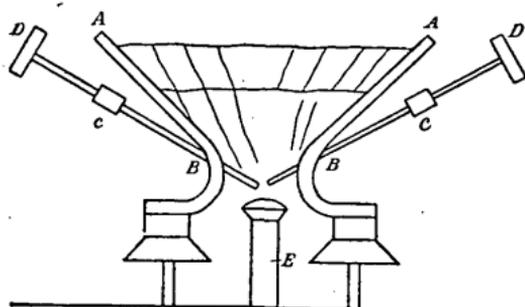


Fig. 8.

schen diesen die elektrische Hochspannungsflamme erzeugt. Man sieht, wie letztere sich längs der Elektroden aufwärts bewegt und dadurch den Luftraum gleichzeitig bestreicht. Nach einigen Minuten wird ganz deutlich eine rotbraune Färbung der in der Glocke befindlichen Luft bemerkt, welche Färbung nach kurzer Zeit intensiver

¹⁾ F. Russ, Die Fabrikation von Luftsalpetersäure in Österreich nach dem Verfahren der Salpetersäure-Industriegesellschaft. Österr. Chemiker-Zeitung 12 (1909), p. 142.

²⁾ Fig. 8, aus B. Neumann, Lehrbuch der chemischen Technologie, p. 203. (Erschienen bei S. Hirzel, Leipzig 1912.)

wird, da sich das gebildete Stickoxyd erst nach dem Abkühlen leichter mit Sauerstoff verbindet.

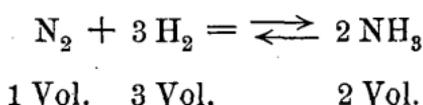
Beim Abheben der Glocke von ihrer Unterlage kann auch der unangenehme Geruch des Stickstoffdioxyds wahrgenommen werden. Beim Einleiten dieser rotbraunen Gase in Wasser würde eine verdünnte Salpetersäure entstehen.

Bindung des Luftstickstoffes durch Vereinigung mit Wasserstoff — Ammoniak — Haber-Verfahren.

Von jeher erschien es von größter Wichtigkeit, sowohl in rein wissenschaftlicher als in praktischer Hinsicht das Ammoniak synthetisch aus seinen Elementen aufzubauen. Der Weltbedarf an Ammoniak beträgt mehrere hunderttausend Tonnen und diese große Menge wird fast ganz aus dem Stickstoff der Kohle gedeckt.

Es stößt auf bedeutende Schwierigkeiten, das Ammoniak aus seinen Elementen zu erhalten, da die dasselbe zusammensetzenden Gase bei gewöhnlicher Temperatur kaum in Reaktion zu bringen sind.

Die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak ist durch nachstehende Gleichung dargestellt:



F. Haber¹⁾ und R. Le Rossignol ist es nun gelungen, die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Stickstoff und Wasserstoff einerseits durch hohen Druck, zirka 200—250 Atmosphären, hohe Temperaturen zwischen 500—700 Grad sowie durch Anwendung von Katalysatoren so zu vermehren, daß heute die Herstellung des synthetischen Ammoniaks im größten Maßstab als vollständig gelöst angesehen werden kann.

Als Katalysatoren verwendete Haber zuerst Uran, Urancarbid, Urannitrid, Wolfram und erzielte besonders mit erstgenanntem Elemente sehr gute Resultate. Weiters wurden Ruthenium; Osmium, Molybdän sowie aus reinstem Eisenoxyd hergestelltes Eisen in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Die Gleichgewichte bei stöchiometrischem Gasgemisch sind aus nachstehender Zusammenstellung²⁾ zu ersehen:

t	bei 1 Atm.	bei 100 Atm. Druck
800°	0·011 ‰	zirka 1·1 ‰
700°	0·021 ‰	„ 2·1 ‰
600°	0·048 ‰	„ 4·5 ‰
500°	0·13 ‰	„ 10·8 ‰
400°	0·48 ‰	

¹⁾ F. Haber und R. Le Rossignol; Über die technische Herstellung von Ammoniak aus den Elementen. Zeitschrift für Elektrochemie 19 (1913), p. 53.

²⁾ A. Bernthsen, Die synthetische Gewinnung des Ammoniaks. Zeitschrift für angewandte Chemie 26 (1913), p. 13.

Die technische Durchführung des Haberschen Verfahrens wurde 1908 von der Badischen Anilin- und Soda-fabrik begonnen und es wurde bereits bei Oppau nahe Ludwigshafen a. Rh. eine große Anlage errichtet.

Der zur Ammoniaksynthese nötige Stickstoff kann durch Fraktionierung der flüssigen Luft gewonnen werden und auch die Herstellung des Wasserstoffes im größten Maßstabe ist bereits vollständig gelöst. So läßt sich letzterer z. B. nach dem Verfahren von Linde-Frank-Caro aus Wassergas ($\text{CO} + \text{H}_2$), auch durch Einwirkung von Wasserdampf auf Eisen sowie durch Elektrolyse von Alkalichloriden leicht gewinnen. Bei der Kochsalzelektrolyse entstehen auf jede metrische Tonne produzierten Chlorkalks 10 kg Wasserstoff¹⁾ entsprechend 111 m^3 .

Fig. 9²⁾ veranschaulicht die Herstellung des Ammoniaks nach dem in Rede stehenden Verfahren.³⁾ Der Katalysator befindet sich in dem Metallrohr 1. Das in letzteres eintretende Gasgemisch — Stickstoff und Wasserstoff — kommt mit den Katalysator in Kontakt und da auch unter 200 Atmosphären Druck die Vereinigung der Elemente unvollständig ist, muß das Ammoniak schrittweise gebildet und entfernt werden. Dies kann

¹⁾ Haber, l. c. p. 53.

²⁾ Das Klischee zu Fig. 9 wurde von der Verlagsbuchhandlung W. Knapp in Halle a. S. freundlichst zur Verfügung gestellt.

³⁾ Haber, Über die Darstellung des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff. Zeitschrift für Elektrochemie 16 (1910), p. 244.

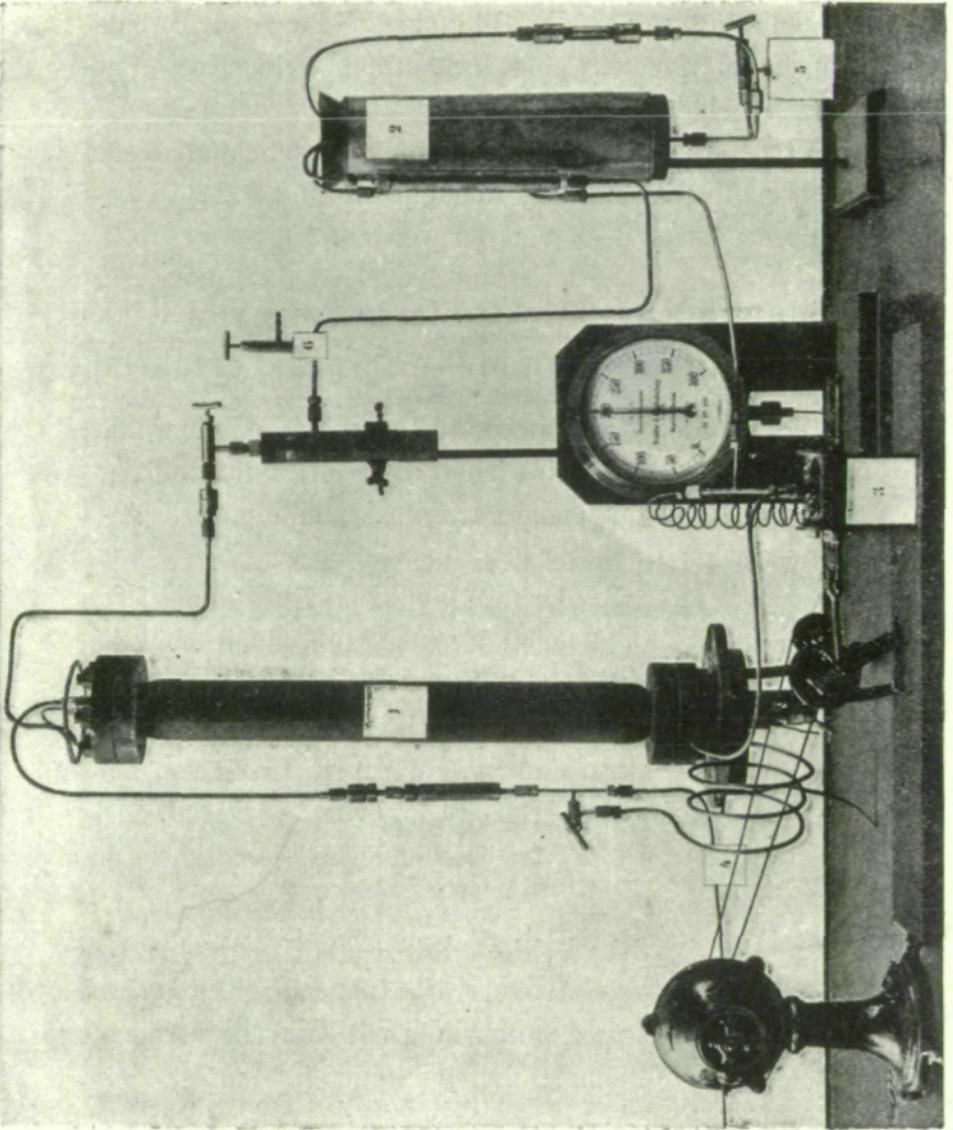


Fig. 9.

durch Zirkulation unter dauerndem Hochdruck bewirkt werden, bei welcher das Bildungsgefäß 1, das Abscheidungsgefäß 2 sowie eine Umlaufpumpe im Kreise geschlossen sind.

Das Ammoniak wird in dem Abscheidungsgefäß durch mäßige Abkühlung kondensiert und kann in verflüssigtem Zustand abgelassen werden.

Bindung des Luftstickstoffes in Form von Stickstoffmetallen — Nitride — Serpek-Verfahren.

Es wurde bereits auf p. 523 eine Methode erwähnt, nach der man durch Einwirkung von Stickstoff auf Aluminium bei hohen Temperaturen Aluminiumnitrid AlN herstellen kann.

O. Serpek,¹⁾ der anfangs zur Darstellung von Aluminium-Stickstoffverbindungen Aluminiumcarbid bei erhöhter Temperatur der Einwirkung von Stickstoff aussetzte, ist es nun gelungen, das in Rede stehende Nitrid billig zu verschaffen, und zwar durch Erhitzen von Tonerde mit Kohle bei Gegenwart von Stickstoff. Die Reaktion ist durch nachstehende Gleichung veranschaulicht:



Das Aluminiumcarbid Al_4C_3 nimmt nur sehr geringe Mengen von Stickstoff auf. Allein mit Tonerde vermenget läßt es sich vollkommen in Aluminiumnitrid umwandeln.

¹⁾ O. Serpek, Aluminiumnitrid und das Stickstoffproblem. Österr. Chemiker-Zeitung 16 (1913), p. 104.

Der Reaktionsvorgang wird durch nachstehende Gleichung illustriert:

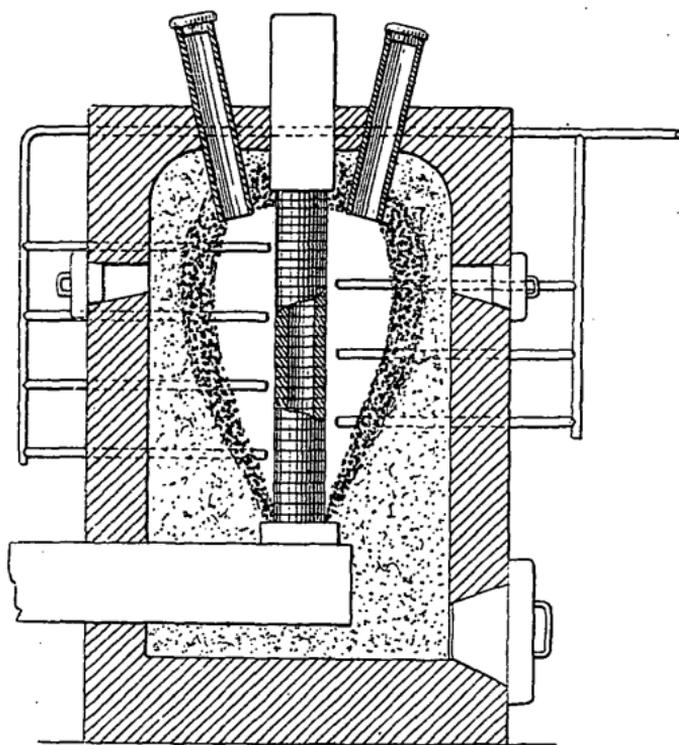
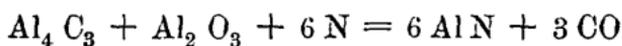


Fig. 10.

Serpek konnte nun nachweisen, daß es nicht nötig ist, das Aluminiumcarbid zuerst herzustellen und es dann der Einwirkung von Tonerde und Stickstoff unter hohen Temperaturen auszusetzen, sondern er kam zu dem überraschenden Resultate, daß sich Aluminiumnitrid auch

aus einem Tonerde-Kohlegemisch bei einer Temperatur zwischen 1600 und 1800 Grad und unter speziellen Versuchsbedingungen schon bei 1350 Grad gewinnen läßt. Es sind also extrem hohe Temperaturen zu vermeiden und die Bildung von Aluminiumcarbid ist möglichst schon im Keime zu ersticken.¹⁾

Fig. 10²⁾ zeigt den Durchschnitt durch einen elektrischen Widerstandsofen, einer Art Hochofen, in dem das Aluminiumnitrid hergestellt wird. Der Raum um den Widerstand, der aus Kohlenringen besteht, wird mit der Tonerde-Kohlenmischung ausgefüllt.

Das Serpeksche Verfahren wird von der Société Générale des Nitrures³ in Paris in einem Werke in Savoyen erprobt.

Bindung des atmosphärischen Stickstoffes durch Calciumcarbid — Kalkstickstoff — Frank-Caro-Verfahren.

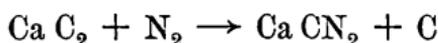
Frank und Caro fanden, daß feingepulvertes Calciumcarbid CaC_2 , bei zirka 1000 Grad unter Bildung einer Substanz CNNCa (Kalkstickstoff) reagiert, welche als Salz des Cyanamids, CN NH_2 , anzusehen ist.

¹⁾ O. Serpek, Die anorganischen Synthesen des Ammoniak. Zeitschrift für angewandte Chemie 27 (1914), p. 41.

²⁾ Das Klischee zu Fig. 10 wurde von der Redaktion der „Österreichischen Chemiker-Zeitung“ freundlichst zur Verfügung gestellt.

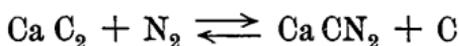
³⁾ V. Hölbling, Neuere Verfahren der Ammoniakindustrie. Österr. Chemiker-Zeitung 15 (1912), p. 118.

Die Bildung des letzteren geht nach folgender Gleichung vor sich:



Der Stickstoff muß in sehr reiner Form verwendet werden, damit die Reaktion in glatter Weise vor sich geht. Nach Polzenius beschleunigt ein kleiner Zusatz von Metallchloriden zum gepulverten Carbid die Reaktion wesentlich. Dieses Verfahren wird von der Gesellschaft für Stickstoffdünger in Westerreglen ausgeübt.

Die Bildung des Kalkstickstoffes aus Carbid und Stickstoff ist eine exotherm verlaufende und umkehrbare Reaktion.



Nach Caro liegt der Umkehrungspunkt bei zirka 1360 Grad.¹⁾

Es ist deshalb zu verstehen, daß durch Einleiten von Stickstoff in geschmolzenes Carbid keine Azotierung zu bewirken ist.

Frank und Caro²⁾ dachten bei ihrem ersten Versuch nicht an die Herstellung eines Düngermittels, sondern wollten ein Salz gewinnen, welches sich zur Gewinnung von Cyankalium eignete. Letztgenannte Verbindung wird zum Herauslösen des Goldes aus Gesteinen vielfach verwendet und steht ziemlich hoch im Preise. Erst Frank

¹⁾ O. Serpek, Die anorganischen Synthesen des Ammoniaks. Zeitschrift für angewandte Chemie 27 (1914), p. 43.

²⁾ H. Lipschütz, l. c., p. 6.

machte auf die Verwendungsmöglichkeit des neuen Produktes, das später den Namen „Kalkstickstoff“ erhielt, als Düngemittel aufmerksam.

Die Ausgangsmaterialien für die Gewinnung des Kalkstickstoffes sind, wie bereits früher erwähnt, Stickstoff und Calciumcarbid. Der erstere kann durch Fraktionierung der flüssigen Luft in sehr reinem Zustand erhalten werden.

Calciumcarbid wird durch Erhitzen eines Gemenges von gebranntem Kalk und Koks im elektrischen Ofen bei Temperaturen von zirka 3000 Grad gewonnen.



Das Calciumcarbid wurde 1826 von Wöhler entdeckt und später von Moissan in größerem Maßstabe hergestellt. Böhm beschreibt in einem amerikanischen Patente zuerst die technische Gewinnung. Es ist eine eigentümliche Verknüpfung der Nationen, daß ein Körper, der von einem Deutschen entdeckt war und dessen ausgiebige Darstellungsmethode von einem Franzosen angegeben wurde, in Amerika zum ersten Male technisch gewonnen wurde.

Versuch: In einem einfachen aus feuerfesten Ziegeln hergestellten elektrischen Ofen (siehe Fig. 11) dessen elektrotechnisches Analogon die Bogenlampe darstellt, wurde das Gemenge von Kalk und Kohle auf hohe Temperaturen erhitzt. Nach zirka einer Viertelstunde wird das Reaktionsprodukt aus dem Ofen genommen, abkühlen gelassen und dann in den Apparat (Fig. 12) ge-

geben. Genannte Vorrichtung besteht aus einem weiten mit Wasser gefüllten Gefäß *A*, in welchem sich eine Glasglocke *G* befindet, welche oben mit einem Acetylenbrenner versehen ist. Das Carbid wird in das Gefäß geworfen, fällt hierauf in den Trichter *T* und das durch die Einwirkung des Wassers auf das Calciumcarbid ge-

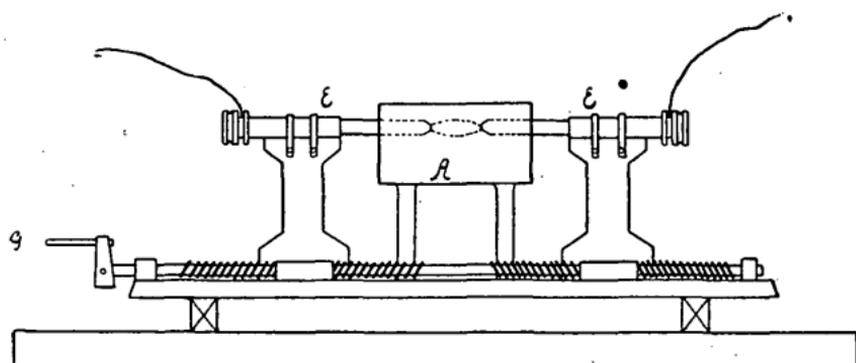
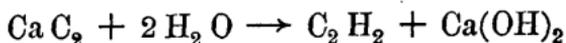


Fig. 11.

bildete Acetylen sammelt sich in der Glocke und kann am Brenner zur Entzündung gebracht werden. Die Einwirkung des Wassers auf Carbid wird durch nachstehende Reaktionsgleichung dargestellt:



Das jetzt im großen angewandte Verfahren zur Herstellung des Kalkstickstoffes besteht darin, daß das in einem wärmeisolierten Gefäß befindliche, pulverfein gemahlene Calciumcarbid zunächst durch einen im Innern befindlichen, elektrisch geheizten Kohlenstab auf etwa 1000 Grad erhitzt wird. Der über das Carbid geleitete gasförmige Stickstoff wird begierig aufgenommen.

Der gewonnene Kalkstickstoff wird hierauf in einem Steinbrecher und in einer Kugelmühle fein gemahlen. Das Produkt, das in zwei Sorten hergestellt wird, stellt

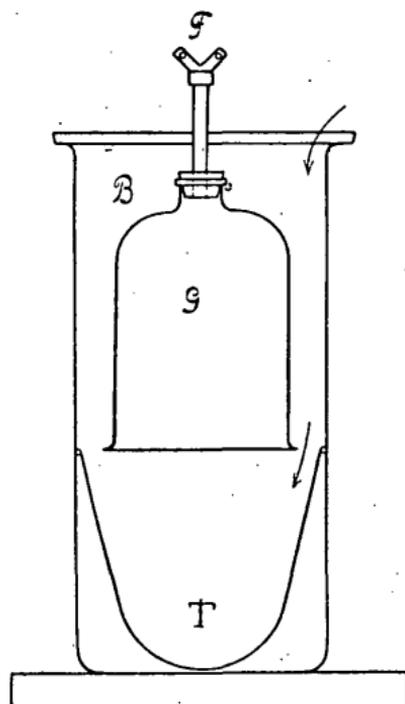


Fig. 12.

eine graue Masse dar und enthält die eine Marke 15—17 % Stickstoff, die andere 18—21 %. Die erstgenannte Sorte ist die sogenannte hydrierte und geölte, die zweite ist rohe Ware. Hydrierte und geölte Ware wird in der Weise hergestellt, daß roher Kalkstickstoff, Wasser und Öl zu einer breiigen Masse angerührt werden. Durch den Wasserzusatz wird der freie Ätzkalk des Kalkstickstoffes gelöscht, während das Öl die einzelnen Kalkstickstoffpartikelchen engeraneinanderbringt und

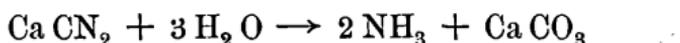
dem Produkte festere Konsistenz gibt.¹⁾ Die so erhaltene Ware ist auch besser streubar.

Die hochprozentige Sorte wird vorwiegend zur Vertilgung von Hederich verwendet. Im Boden findet dann

¹⁾ Lipschütz, Ein Gang durch die Kalkstickstoffwerke Dalmatiens. Reisebericht. Wiener Landwirtschaftliche Zeitung 63. (1913), Nr. 49 u. 50.

die Überführung des Kalkstickstoffes langsam in Ammoniak statt.

Bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck geht die genannte Umwandlung, welche nach folgender Gleichung stattfindet, langsam von statten.



Wird Kalkstickstoff unter Druck mit Wasserdampf behandelt, so wird nach A. Frank mit Leichtigkeit Ammoniak abgespalten.

In Österreich wurde in Dalmatien eine gewaltige Kalkstickstoffindustrie geschaffen. In der Nähe von Sebenico werden die Wasserfälle des Kerkafusses und bei Almissa (unweit von Spalato) die Cetinafälle ausgenützt. In Almissa sollen 55.000 PS. Wasserkräfte zur Verfügung stehen.¹⁾ Die Fabrik in Sebenico besitzt 32 Carbidöfen. Die Länge des Carbidsaales beträgt mehr als 180 m. In genanntem Werke werden pro Jahr zirka 20.000 Tonnen Calciumcarbid und 6000 Tonnen Kalkstickstoff erzeugt. In Almissa sollen 15.000 Tonnen Kalkstickstoff pro Jahr gewonnen werden, so daß für den österreichisch-ungarischen Markt insgesamt mehr als 20.000 Tonnen zur Verfügung stehen würden.²⁾

Die Weltproduktion im Jahre 1912 betrug 135.000 t im Jahre 1913 260.000 t.³⁾

¹⁾ A. Perlick, l. c., p. 37.

²⁾ H. Lipschütz, l. c., p. 10.

³⁾ Em. Miège, Les Nouveaux Engrais Azotés, Paris, Librairie J. B. Bailliére et fils, 1913, p. 93.

Der im Jahre 1913 produzierte 20 %ige Kalkstickstoff (Weltproduktion) würde auf 15 %igen umgerechnet 346.000 t entsprechen. In dieser Quantität sind 52.000 Millionen Kilogramm Stickstoff vorhanden, welche wieder 42 Millionen m³ Stickstoff entsprechen. Letztgenanntes Volumen kann in einem Würfel von 347·6 m Seitenlänge untergebracht werden.¹⁾

Durch die gütige Vermittlung des Herrn Direktors E. Ornstein wurde es dem Vortragenden möglich gemacht, eine Reihe wohlgelungener polychromierter Lichtbilder, welche sich auf die Ausnützung der Wasserfälle der Kerka und Cetina sowie auf die Fabrikation des Kalkstickstoffes und auf Düngungsversuche mit demselben bezogen, zu projizieren.

Oxydation von Ammoniakgas.

Nach dem früher Gesagten läßt sich der Luftstickstoff nach den Methoden von Haber, Serpek und Frank-Caro in Ammoniak überführen. Um nun aus letzterem Salpetersäure, bzw. Salpeter herzustellen, kann nach mehreren Verfahren vorgegangen werden, und soll hier besonders das von W. Ostwald angegebene hervorgehoben werden, das in einer katalytischen Oxydation des Ammoniakgases beruht.

Nach W. Ostwald²⁾ und Brauer kann die Oxydation in der Weise vorgenommen werden, daß ein Ge-

¹⁾ Da die Höhe des Stephansdomes 136·5 m beträgt würde die Länge der Würfelkante zirka 2·5 mal der genannten Turmhöhe entsprechen.

²⁾ E. Donath und A. Indra, l. c., p. 74.

misch von Ammoniak und überschüssiger Luft über hoch erhitzte Katalysatoren, z. B. festes oder schwammiges Platin oder Palladium oder über Oxyde von Schwermetallen geleitet wird. Die gebildete Salpetersäure reagiert mit dem Ammoniak sofort unter Bildung von Ammo-

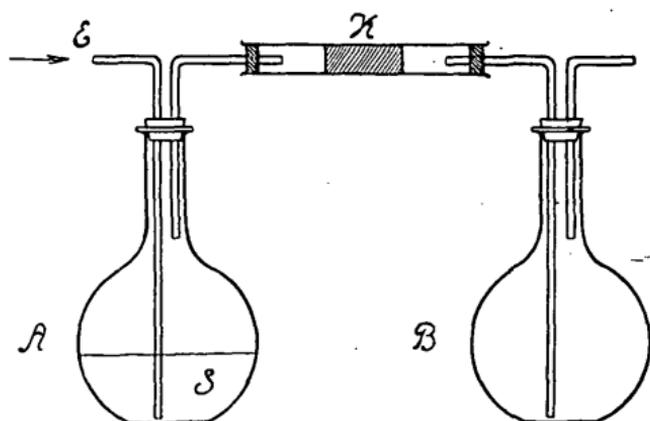


Fig. 13.

niumnitrat, NH_4NO_3 , so daß also Ammonsalpeter als Endprodukt erhalten wird.

Es sei erwähnt, daß genanntes Nitrat für die Sprengstoffindustrie eine hohe Bedeutung hat, da es eine sehr wichtige Komponente der sogenannten Sicherheitssprengstoffe darstellt.

Versuch: Durch die in dem Kolben A (Fig. 13) befindliche Lösung von Ammoniak in Wasser wird Luft geleitet und das Gemisch beider Gase passiert hierauf die Röhre K, in der sich als katalytische Substanz eine Rolle Platinblech befindet. Die entstandene Salpetersäure bildet mit dem überschüssigen Ammoniak Ammoniumnitrat NH_4NO_3 , das sich in den Kolben B absetzt.

Die ersten industriellen Versuche zur Verwertung des Ostwaldschen Verfahrens wurden in der Kokerei der Zeche Lothringen bei Bochum vorgenommen.

Die billige Gewinnung der Salpetersäure und ihrer Salze ist nach dem Ostwald-Verfahren sichergestellt, und eine englische Gesellschaft soll in Island, Norwegen und Schweden für den in Rede stehenden Zweck Wasserkräfte von zirka einer Million PS. dienstbar machen.¹⁾

In dem Patente der Vereinigten Staaten²⁾ gibt Ostwald eine Beschreibung seines Apparates. (Siehe Fig. 14.³⁾ „Das Rohr *a* dient als Mischraum für die beiden Gase, welche dem Apparat durch die beiden Pumpen *g* und *h* zugeführt werden. In das an beiden Enden geschlossene Rohr *b* ist ein kleineres, an beiden Enden offenes Rohr *c* eingesetzt, welches die katalytische Substanz *d* enthält; *i* ist ein Kondensationsgefäß für die erhaltenen Produkte.“

Das Ostwaldsche Verfahren beruht in erster Linie auf der genialen Ausnutzung des Gegenstromprinzipes,

1) O. Serpek, Die anorganischen Synthesen des Ammoniaks. Cöthener Chemiker-Zeitung 37 (1913), p. 1197.

2) Nr. 858, 904, Chem.-Ztg. Rep. 1907, S. 408; E. Donath und A. Indra, l. c., p. 78.

3) Das Klischee zu Fig. 14 wurde von der Verlagsbuchhandlung F. Enke in Stuttgart zur Verfügung gestellt. Aus E. Donath und A. Indra: „Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure und salpetriger Säure.“ (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. XIX, p. 79.)

durch welches das zuströmende Ammoniak-Luftgemisch die Temperatur des Katalysators automatisch reguliert.¹⁾

Was nun den Vergleich der einzelnen Verfahren und ihre Aussicht für die Zukunft betrifft, so ist hervorzuheben, daß die verschiedenen Lichtbogenverfahren (Birkeland-Eyde-, Schönherr- und Pauling-Verfahren) viel Energie beanspruchen. „Es ist daher ein

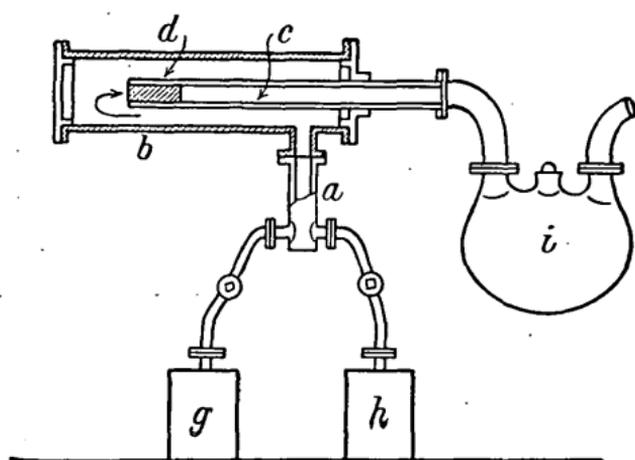


Fig. 14.

möglichst niedriger Preis der elektrischen Energie die Lebensbedingung der Verfahren und sie sind daher nur an solchen Orten wirtschaftlich ausführbar, wo solche Energie ökonomisch erzeugt werden kann.“²⁾

¹⁾ N. Caro, Industrien des Kalkstickstoffes und verwandter Verfahren. Zeitschrift für angewandte Chemie 24 (1909), p. 1182.

²⁾ E. Donath und A. Indra, l. c., p. 8.

Am günstigsten bezüglich des Energiebedarfes dürfte sich das Haber'sche Verfahren erweisen. Letzteres kann auch dort überall durchgeführt werden, wo keine großen und billigen Wasserkräfte zur Verfügung stehen. Es ist auch dort überall anwendbar, wo Koks und Kohle billig zu haben sind. Sehr wichtig für die Ökonomie des Verfahrens ist billiger Wasserstoff.

Für die Entwicklung der Kalkstickstoffindustrie sowie für das Serpek-Verfahren ist es notwendig, mit möglichst billigen Wasserkräften zu arbeiten.

Unter der Annahme, daß die Landwirtschaft ihren Stickstoffbedarf in der Gänze in Form von Ammoniakdünger deckt, so daß der für industrielle Zwecke nötige Salpeter nach künstlichen Methoden zu beschaffen ist, erscheint es nicht ausgeschlossen, daß das Birkeland-Eyde-Verfahren zur Deckung dieses Bedarfes aufkommen kann.¹⁾

Die Erzeugung von den für die Sprengstoffindustrie so wichtigen salpetersauren Salzen wie Natriumnitrat und Ammoniumnitrat im Inland ist von größter Wichtigkeit für den Fall einer Behinderung der Salpeterzufuhr auf dem Seewege durch eine erneuerte Kontinentalsperre.^{2) 3)}

¹⁾ A. Perlick, l. c., p. 123. Zirka $\frac{4}{5}$ der Gesamtproduktion an Stickstoffverbindungen werden von der Landwirtschaft beansprucht, zirka $\frac{1}{5}$ für die Industrie. A. Perlick, l. c., p. 62.

²⁾ A. Bernthsen, Über Luftsalpetersäure. Zeitschrift für angewandte Chemie 22 (1909), p. 1177.

³⁾ Es ist ja bekannt, daß Napoleon I. in der Absicht, den englischen Handel zu vernichten, die Kontinentalsperre

Sobald es möglich ist, jede nachgefragte Quantität von Chilesalpeter herzustellen, kann von einer befriedigenden Lösung der Stickstoff-Frage gesprochen werden.

Die in diesem Referat geschilderte Luftstickstoff-industrie hat sich in der so kurzen Zeit ihres Bestehens ein so großes Terrain erobert, daß nun mit großer Beruhigung in die Zukunft gesehen werden kann. Noch besonders sei hervorgehoben, daß die genannte Industrie sich vorwiegend als Kraftquelle des Wassers¹⁾ bedient, wodurch die kostbaren Kohlenschätze geschont bleiben.

verhängte. Durch diese Maßregel wurde auch der Salpeter, dessen Einfuhr vorwiegend auf englischen Schiffen erfolgte, betroffen. Der wirtschaftliche Kampf, den das Einfuhrverbot nach sich zog, der „Salpeterkrieg“, rief zahlreiche Schmuggelversuche hervor und veranlaßte auch Bemühungen, das gesuchte Material im Lande herzustellen. Unter diesen hat die Darstellung des „Mauersalpeters“ einigen Erfolg gehabt.

Es ist hier vielleicht von Interesse, einen Ausspruch Napoleons I. anzuführen: „Die Chemie ist nur eine Spielerei, wenn sie sich nicht mit den Bedürfnissen des Krieges und der Industrie beschäftigt.“

¹⁾ Die Wasserkräfte Europas werden folgendermaßen eingeschätzt:

Norwegen	7,500.000	PS.
Schweden	6,700.000	„
Österreich-Ungarn	6,400.000	„
Frankreich	5,800.000	„
Italien	5,500.000	„
Schweiz	1,500.000	„
Deutschland	1,400.000	„
England	900.000	„

A. Perlick, l. c., p. 119.

Es ist vielleicht von Interesse, hier am Schlusse auf einen Ausspruch Liebig's: „Die Atmosphäre bietet genug Stickstoff¹⁾ und er ist vollkommen ausreichend für alle Feldfrüchte“ zurückzukommen. Seinerzeit wurde diese Äusserung des berühmten Altmeisters der Agrikulturchemie von der Wissenschaft als nicht zu Recht bestehend erkannt, heute aber hat sie wieder volle Berechtigung erhalten, wenn auch in ganz anderer Weise, als es Liebig nur ahnen konnte.²⁾

Ingenieur S. Eyde aus Christiania, einer der Erfinder des Birkeland-Eyde-Verfahrens, schließt einen Vortrag, den er gelegentlich des 11. Internationalen Kongresses in New-York hielt, mit nachfolgenden Worten:^{3) 4)}
 „And my own country, little Norway, which is the youngest daughter in the family of electrical industries, needs

¹⁾ Der große Hörsaal für Elektrotechnik hat einen Luftraum von zirka 2000 m³. Die Menge des Stickstoffes darin beträgt $2000 \times \frac{4}{5} = 1600 \text{ m}^3$. Mit diesem Volumen ließen sich nachstehende Mengen von Düngstoffen herstellen:

Kalialpeter	zirka 14·7	Tonnen
Chilesalpeter	„ 12·2	„
Norgesalpeter	„ 11·7	„
Ammoniak	„ 2·4	„
Schwefelsaures Ammoniak	„ 9·4	„
Ammoniumnitrat	„ 5·7	„
Kalkstickstoff	„ 5·7	„
Aluminiumnitrid	„ 5·8	„

²⁾ A. Perlick, l. c., p. 109.

³⁾ S. Eyde, l. c., p. 774.

⁴⁾ S. Eyde, l. c., p. 181.

no more to be proud alone of the discovery of the South Pole, but is glad that it is possible for her to share in the solution of the most important questions relating to the world's household."

Wenn wir unser an Naturschönheiten so reich gesegnetes Vaterland durchstreifen, so dürfen wir nicht allein in schwärmerischem Entzücken die dargebotene Pracht genießen; der Gaben sind noch mehr, als unser Auge und unsere Seele auf den ersten Blick erfassen. Die ungeheuren Wasserkräfte, die in den Wasserfällen, in den großen Reservoirs unserer Seen brach liegen, enthalten noch enorme Quellen von Kräften, die, von der Mutter Sonne entstammend, auch uns Menschenkindern von Nutzen sein sollen. Sie sichern die Möglichkeit, jenes Element aus der Luft zu gewinnen, das im gebundenen Zustand die Fruchtbarkeit der Erde vermehren kann. Dies bedeutet für uns und unsere Kindeskinde eine gewaltige Kammer unerschlossener Energievorräte, die dazu bestimmt sein sollen, nichts Geringeres als unser tägliches Brot zu liefern. Der wichtigste Faktor zur Erhaltung jenes köstlichen Besitzes, den wir Leben nennen.

Zum Schlusse dankt der Vortragende den Herren Prof. Dr. F. Böck und Ingenieur H. Zink für die Vorbereitung und Ausführung der Experimente während des Vortrages und hebt noch besonders hervor, daß die Herren Ingenieur F. Wunderer sowie Dr. K. Haubner vom

Elektrotechnischen Institute sich in liebenswürdigster Weise um die Vorbereitung der Experimente angenommen haben. Ohne die gütige Mithilfe der genannten Herren, denen der verbindlichste Dank ausgesprochen wird, wäre der Vortragende nicht in der Lage gewesen, den Schönherrschen Versuch auszuführen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Schriften des Vereins zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kenntnisse Wien](#)

Jahr/Year: 1914

Band/Volume: [54](#)

Autor(en)/Author(s): Bamberger Max

Artikel/Article: [Luftstickstoff in Industrie und Landwirtschaft. 509-560](#)