WISSENSCHAFTLICHE ÜBERSICHTEN.

OXYDATION DES LUFTSTICKSTOFFES.

Zusammenfassender Bericht für die Zeit von Mitte 1907 bis Mitte 1909.

Von F. Haber und A. Koenig.

I. Uebersicht über die Lage der technischen Luftverbrennung.

Die Rentabilität der technischen Gewinnung von Stickstoffverbindungen durch Behandlung von Luft mit elektrischen Entladungen scheint heute gesichert zu sein. Die von K. Birkeland und S. Eyde ins Leben gerufene norwegische Salpeterindustrie hat ihre Probe bestanden und befindet sich in erfreulicher Weiterentwicklung. Neben der ersten größeren Fabrik in Notodden (2000 P. S.) ist ein großes Werk entstanden, das vom benachbarten Svaelfos über 30000 P. S. zugeführt erhält, und in 1 bis 2 Jahren wird eine noch etwa viermal größere Anlage am Rjukanfos betriebsfertig werden. Dieses letzte, größte Unternehmen kam durch eine Interessensvereinigung zustande, an welcher die ursprüngliche norwegisch-französische Gesellschaft, die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen, die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer in Elberfeld und die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin beteiligt sind. Diese haben zwei Gesellschaften gebildet, die Kraftaktieselskab mit 16 Millionen Kronen Aktienkapital, die sich nur mit dem Ausbau der Wasserkräfte befaßt, und die Norske Salpeterwerker mit 18 Millionen Kronen Aktienkapital. Außer der gewaltigen Kraft des Rjukanfos (47 cbm Wasser pro Sekunde bei 560 m Gefälle) hat sich die Badische Anilin- und Sodafabrik noch im westlichen Norwegen die Wasserkräfte von Matre und Tyn gesichert und die Konzession zum Ausbau erworben. Es werden auf diese Weise in Norwegen über 400000 P. S. der Salpeterindustrie zur Verfügung stehen.

Die führende Rolle, welche die Badische Anilin- und Sodafabrik in dem Konzern zu spielen begonnen hat, verdankt sie wohl dem Besitze eines Verfahrens, welches bei einfachster Anordnung höhere Konzentration der nitrosen Gase und auch bessere Energieausbeuten erreichen läßt, als der Magnetofen von Birkeland und Eyde. Das Prinzip des Verfahrens ist an Hand mehrerer Patente und Patentanmeldungen in der Z. f. Elektroch. 13, 241 bis 245, bereits erläutert worden. Es ist u. a. durch Franz. Pat. 357358, Oesterr. Pat. 27789 und 34017, Engl. Pat. 14955 vom Jahre 1905, D. R. P. 201279, 204997, 212051 und 212501 als „Verfahren zur Erzeugung beständiger langer Lichtbogen und deren Verwendung zu Gasreaktionen“ geschützt. Durch zwei Vorträge von Dr. O. Schönherr (auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Jena, Zeitschr. f. angew. Chemie 21, 1633

[1908], und vor dem Elektrotechnischen Verein in Berlin, E. T. Z. 30, 365 bis 369, 397 bis 402 [1909]) ist bekannt geworden, daß das neue Verfahren sich in der Versuchsfabrik (2000 P. S.) der B. A. S. F. zu Kristianssand in Norwegen seit Herbst 1907 vortrefflich bewährt hat. In dem zweiten, ausführlicheren Vortrage macht Schönherr einige nähere Angaben über die Versuchsfabrik in Kristianssand: Vom Kraftwerk Kringsjaa im Saetersdal wird die elektrische Energie (Drehstrom von 25000 Volt) 26 km weit nach Kristianssand-Fiskaa geleitet, wo die Spannung auf 7200 Volt transformiert wird (Phasenspannung 4200 Volt). An der Fabrik stehen 1300 Kilowatt zur Verfügung. Die drei Oefen sind in Stern geschaltet, jeder verbraucht etwa 600 P. S. bei einer Bogenlänge von 5 m. Mittels Hilfselektroden wurde der Spannungsabfall im Bogen gemessen; der Gradient bleibt für die ganze Bogenlänge annähernd konstant. Schönherr schöpft daraus die Anschauung, daß auf der ganzen Bogenbahn etwa dieselbe hohe Temperatur (über 3000°) herrscht und infolge momentaner Einstellung des Stickoxydgleichgewichtes auch dieselbe nicht näher bekannte Stickoxydkonzentration vorhanden ist. Die um den Bogen wirbelnde kältere Luft erwärmt sich allmählich, ihre Temperatur bleibt aber naturgemäß weit unter der des Bogens selbst. In der ihr innewohnenden Wirbelbewegung sieht Schönherr die Quelle einer sehr vollkommenen und plötzlichen Mischung der Bogengase mit der umgebenden Luft und damit einer sehr wirksamen Abschreckung. Von großem Interesse sind die Angaben Schönherrs über die Wärmebilanz des technischen Prozesses. In Kristianssand wird mit Vorwärmung gearbeitet; die Luft tritt mit etwa 500° in das Lichtbogenrohr ein und verläßt es durch einen wassergekühlten Kopf mit 1200° und einem Gehalt von etwa $2\frac{1}{2}\%$ NO. Die heißen Gase geben einen Teil ihrer Wärme im Gegenstrom an die Frischluft ab, verlassen mit etwa 850° den Ofen, heizen einen Dampfkessel und werden schließlich nach Bedarf noch weiter gekühlt. Die Wärmebilanz stellt sich etwa wie folgt: Von der in Form elektrischen Stromes dem Ofen zugeführten Energie erhält man 40% als heißes Wasser, 17% gehen durch Abstrahlung, 10% durch Kühlung mit kaltem Wasser verloren, 30% werden im Dampfkessel ausgenutzt, während die Bildungswärme des Stickoxydes nur 3% der Gesamtwärme ausmacht, entsprechend also einer Ausbeute von etwa 75 g HNO₃ pro Kilowattstunde oder 630 kg

HNO_3 pro Kilowattjahr (8400 Kilowattstunden). In dem Maße, als sich die Gase abkühlen, findet die Weiteroxydation des Stickoxydes zu Stickstoffperoxyd statt, doch kann erst bei etwa 140° die Reaktion praktisch vollständig verlaufen¹⁾. Was die Geschwindigkeit dieses Vorganges betrifft, so braucht ein Gemisch mit etwa 2% NO bei $20^\circ C.$ etwa 12 Sekunden zur Oxydation von 50%, etwa 100 Sekunden zur Oxydation von 90% seines Stickoxydgehaltes²⁾. Ueber die Absorption der nitrosen Gase macht Schönherr folgende Angaben: In Notodden (Birkeland und Eyde) wird bekanntlich mit Wasser absorbiert, das den Gasen im Gegenstrom zugeführt wird und sich so an Salpetersäure anreichert. In Kristianssand dagegen wird nach dem D. R. P. 188188 der Badischen Anilin- und Sodafabrik quantitativ Nitrit erzeugt. Die Gase werden heiß (etwa 200 bis 300°), also noch vor vollständiger Oxydation des NO zu NO_2 , in kaustischer oder kohlensaurer Lauge absorbiert. Die Schwierigkeiten, welche anfangs die Absorption mit Kalkmilch bereitete (Verstopfen der Rieseltürme) sollen nun behoben sein; der hohe Stickstoffgehalt des Calciumnitrits läßt seine Darstellung als besonders aussichtsvoll erscheinen.

Während die norwegische Salpeterindustrie, wie aus den eingangs mitgeteilten Zahlen erhellt, in kurzer Zeit (Birkeland und Eyde begannen ihre technischen Versuche im Jahre 1903) zu einer stattlichen Größe angewachsen ist, ist in Deutschland eine größere Entwicklung noch nicht zu verzeichnen. In Rheinfelden besteht eine Versuchsfabrik von Griesheim-Bitterfeld, und von der B. A. S. F. ist ein großes Wasserkraftprojekt für Bayern ausgearbeitet worden, nach welchem durch Ueberleiten der Alz in die Salzach etwa 50000 P. S. gewonnen und der Salpeterfabrikation dienstbar gemacht werden sollen; die Nachricht über ein Zustandekommen dieses Projektes steht aber noch aus.

Die Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft in Gelsenkirchen, welche die Erfindungen der Herren Pauling verwertet, hat in Oesterreich festen Fuß gefaßt und in Patsch an der Brennerbahn bei Innsbruck eine Anlage mit 15000 P. S. errichtet. Einem Vortrage von Dr. F. Russ vor dem Verein österreichischer Chemiker in Wien (Chemiker-Ztg. 1909, 482; Z. f. Elektroch. 15, 544 bis 548 [1909]) entnehmen wir folgende Angaben darüber: Dem Lichtbogenofen liegt das Prinzip des Hörnerblitzableiters zugrunde; die Zündung erfolgt durch kleine Nebenelektroden, sogen. Zündschneiden, deren Abstand

von Hand aus eingestellt werden kann. Die Hauptelektroden sind aus Eisen, werden mit Wasser gekühlt und halten 200 Brennstunden aus. Sie sind leicht auswechselbar und werden so eingestellt, daß bei der engsten Stelle aus einer 40 mm weiten Düse ein vorgewärmter Luftstrom divergent eintritt und den Lichtbogen zu einer 1 m langen Feuergarbe ausdehnt. Das Hauptluftquantum wird mit kleinerer Geschwindigkeit so zugeführt, daß es sich möglichst gut mit der Feuergarbe mischt und deren Ausbreitung begünstigt. Nach Passieren der Absorptionsapparate wird der größte Teil der Luft dem Bogen zugeführt, macht also wieder einen Kreislauf durch. Entsprechend dem D. R. P. 193366, betreffend die Hintereinanderschaltung von Hochspannungsflammen, brennen in jedem Ofen zwei Lichtbogen in Serie, wobei der Mittelpol durch einen hohen Widerstand überbrückt wird. Die Fabrik zu Patsch arbeitet mit 24 Oefen; sechs Oefen können von einem Manne bedient werden. Die etwa 1,5% NO enthaltenden Gase verlassen den Ofen mit 700 bis $800^\circ C.$, wärmen die Gebläseluft vor und werden auf Salpetersäure und Nitrit verarbeitet. Die Patscher Werke erzeugen 30 bis 40 prozentige, auch 60 prozentige Salpetersäure, die in Steinzeugröhren eingedampft wird. Die Ausbeute beträgt 60 g HNO_3 pro Kilowattstunde, also rund 500 kg HNO_3 pro Kilowattjahr. Die Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft baut jetzt eine zweite Anlage in Legnano bei Mailand mit 10000 P. S. und eine dritte ebenso große in Südfrankreich.

Die wirtschaftlichen Aussichten eines Luftverbrennungsofens wird man um so günstiger beurteilen, je größer die Energieausbeute und je höher die dabei erreichte Konzentration der nitrosen Gase ist. Die maßgeblichen Daten sind im folgenden zusammengestellt:

	Ausbeute Gramm HNO_3 pro Kilowattstunde	Konzentration Prozent NO
Salpetersäure-Industrie-		
Gesellschaft (Pauling)	60	1—1,5
Birkeland und Eyde	70	2
B. A. S. F. (Schönherr)	75	2,5

Die Vergleichung dieser Resultate mit der Theorie bietet Schwierigkeiten. Wenn man für die Bogentemperatur etwa $3800^\circ C.$ annimmt, so kommt man, wie Haber¹⁾ ausgeführt hat, rechnerisch auf rund 1000 kg HNO_3 pro Kilowattjahr unter der Voraussetzung rein thermischer Stickoxydbildung und idealer Abschreckung, indem man annimmt, daß die elektrische Energie erstens die Erwärmung der Gase von gewöhnlicher Temperatur auf die Bogentemperatur und zweitens die Bildungswärme des Stickoxydes bis zum Gleichgewicht zu bestreiten hat. In dieser

1) Vergl. Bodenstein, Z. f. Elektroch. 15, 247 (1909).

2) Bezüglich der Reaktion zwischen Stickoxyd und Sauerstoff vergl. Holwech, Zeitschr. f. angew. Chemie 21, 486 bis 491 (1908).

1) Thermodynamik technischer Gasreaktionen, 1905, S. 251; Berichtigung in Z. f. Elektroch. 12, 538 (1906).

Rechnung ist aber die den technischen Verhältnissen nicht entsprechende Bedingung eingeschlossen, daß die Gase unvorgeheizt zum Bogen gelangen. Die anscheinend allgemein benutzte Wärmereneration, welche der Frischluft, die zum Bogen tritt, einen Teil der Wärme der Abgase mitgibt, macht den erreichbaren Effekt rechnerisch günstiger. Andererseits ist grundsätzlich jede Wärmereneration nur mit einer Verminderung der Abschreckung zu erkaufen. Es geht kaum an, gleichzeitig ideale Abschreckung und Wärmereneration bei der Berechnung anzunehmen, weil diese Voraussetzungen miteinander unverträglich sind. Unter diesen Umständen wird man sich auf die Feststellung der Tatsache beschränken müssen, daß die technische Ausbeute beim Verfahren der B. A. S. F. etwa 63 % des Wertes erreicht, der ohne Wärmereneration bei Zugrundelegung einer Bogentemperatur von etwa 3800.⁰ C. aus der Vorstellung rein thermischer Bildung des Stickoxydes folgt. Die in der technischen Praxis zum Ausdruck gelangende Erkenntnis, daß die Wärmereneration nützlich wirkt, bildet einen Hinweis auf die Unvollkommenheit der üblichen Auffassungsweise, welche nur die thermischen Verhältnisse berücksichtigt. Die Anordnung des Ofens der B. A. S. F. z. B. macht es wenig wahrscheinlich, daß das günstige Resultat durch besonders energische Abschreckung der Lichtbogengase erzielt wird. Denn die Erhaltung der Trennung zwischen Lichtsäule und Luftmantel auf die gewaltige Bogenlänge schließt eine rapide Durcheinandermischung der Bogen-gase und der einhüllenden Luft — vom obersten Bogenende abgesehen — geradezu aus. Eine Ueberwindung der hier auftretenden Schwierigkeit scheint auf Grund einer aus anderen Arbeiten im Karlsruher Institut erfließenden Vorstellung möglich, nach der die Geschwindigkeit der umkehrbaren Stickoxydbildung nur in stark ionisierten Gebieten groß ist, während im gewöhnlichen offenen Gasraum noch bis weit über 2500.⁰ C. ein träger Reaktionsverlauf besteht.

II. Wissenschaftliche Arbeiten über die Luftverbrennung in elektrischen Entladungen, insbesondere zur Aufklärung des Mechanismus dieses Vorganges.

Die alte Frage, ob die Stickoxydbildung in Luft unter dem Einflusse elektrischer Entladungen, insbesondere des Lichtbogens, rein thermischer Natur, d. h. nur eine Folge der auf der Entladungsbahn herrschenden hohen Temperatur sei, oder ob der elektrische Charakter des Phänomens eine besondere Rolle spiele, war der Anlaß einer Reihe von Experimentaluntersuchungen.

Unabhängig voneinander haben etwa zu gleicher Zeit M. Le Blanc und W. Niiranen

einerseits, A. Grau und F. Russ andererseits die Frage dadurch zu entscheiden versucht, daß sie die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei der Veränderung des Mischungsverhältnisses $N_2:O_2$ für die im Hochspannungsbogen erhaltenen und abgekühlten Gase prüften. Bei der Berechnung der Konstante

$$K = \frac{\sqrt{N_2 \cdot O_2}}{NO}$$

aus den im kalten Endgase auftretenden Gehalten an nitrosen Produkten, Sauerstoff und Stickstoff fanden Grau und Russ (Sitzungsber. d. Wien. Akad. 115 [IIa], 1571 bis 1657 [1906]; Z. f. Elektroch. 13, 345) an ihrer vertikalen Lichtsäule eine Abhängigkeit des Wertes für K von dem Mischungsverhältnis $N_2:O_2$, welche sie durch die Vorstellung deuteten, daß mit dem wachsenden Sauerstoffgehalte eine höhere Temperatur des Bogens verbunden sei; zum Belege führten sie an, daß bei gleicher Stromstärke die Spannung am Bogen mit steigendem Verhältnis $O_2:N_2$ im Anfangsgas wuchs. Le Blanc und Niiranen dagegen (Z. f. Elektroch. 13, 297 bis 305 [1907] und Dissertation Niiranen, Leipzig 1907) haben mit der Brodeschen Anordnung, einem kleinen, horizontalen Lichtbogen zwischen Leitern zweiter Klasse (Nernströhrchen), über dem sich die bekannte, von Muthmann und Hofer u. A. beschriebene Flamme erhob, bei weitgehender Aenderung der Gaszusammensetzung (von 3,2 bis 87,1 % O_2) den Massenwirkungskoeffizienten $\frac{\sqrt{N_2 \cdot O_2}}{NO}$ konstant gefunden.

Dieses Resultat lehrt, daß das Stickoxydgleichgewicht in der Gasmasse unabhängig vom Verhältnis N_2/O_2 stets bei derselben Temperatur festfriert. Le Blanc und Niiranen versuchen daraus eine weitere Folgerung abzuleiten. Sie nehmen an, daß die festfrierende Konzentration aus einer höheren, ursprünglich gebildeten durch einen Rückbildungsvorgang des Stickoxydes hervorgeht, der wenigstens im letzten Teil seines Verlaufes langsam genug ist, um nach den Ansätzen der Reaktionskinetik erfolgreich behandelt zu werden. Ist dieser Verlauf monomolekular, so gilt:

$$\frac{d[NO]}{dt} = k[NO] - k'[N][O].$$

Für den Anfangsmoment, wo eben die Gleichgewichtseinstellung zu versagen beginnt, gilt aber offenbar weiter:

$$K[N][O] = [NO],$$

so daß man für diesen Moment schreiben kann:

$$\frac{d[NO]}{dt} = \left(k - \frac{k'}{K}\right)[NO] = K''[NO].$$

Diese Differentialgleichung gilt offenbar nur für den ersten Moment, in welchem das Gleichgewicht eben nicht mehr folgt. Wenn man aber

zugeben will, daß man in dieser Differentialgleichung die linke Seite durch die Differenz $[NO] - [NO]'$ ersetzen darf, wo $[NO]'$ der festfrierende Gehalt ist, so folgt lineare Proportionalität zwischen $[NO]$ und $[NO]'$. So gelangen Le Blanc und Niiranen zu dem Schlusse, daß nicht nur die festfrierende, sondern auch die dem Gleichgewichte entsprechende Zusammensetzung bei variablem Verhältnis N_2/O_2 dem Massenwirkungsgesetze entspricht. Bei bimolekularem Reaktionsverlauf läßt sich ein ähnlicher Schluß nicht ziehen.

Kurze Zeit nach Le Blanc veröffentlichten Grau und Russ neue Versuche (Z. f. Elektroch. 13, 573 bis 578 [1907]), welche nun auch eine Bestätigung des Massenwirkungsgesetzes für den Fall des langen, vertikalen Hochspannungsbogens in Sauerstoff-Stickstoffmischungen von Atmosphärendruck lieferten. Sie führten die Gase aus dem Bogenraum durch eine gekühlte Metallkapillare ab. Bei großer Strömungsgeschwindigkeit ist die Konzentration klein, weil offenbar viel Nebenluft mitgesaugt wird. Mit abnehmender Luftgeschwindigkeit steigt die Konzentration, und es kann ein Grenzwert für die Strömungsgeschwindigkeit Null extrapoliert werden. Es wurden nicht mehr Bogen gleicher Stromstärke, sondern gleichen Wattverbrauches verglichen, bei welchen also auf annähernd gleiche Temperatur der Bogenbahn geschlossen werden konnte. Grau und Russ fanden so als Maximalgehalt in Luft 5,5 % NO , in Linde-Luft (50 % O_2) 6,6 % NO , unabhängig von der Bogenlänge, woraus sich für die Konstante $K = \frac{V[N_2][O]}{[NO]}$

der Wert 6,77 bzw. 7,08 ergibt, entsprechend einer Differenz von nur 4,4 %. Diese Versuche, sowie Ausbeutebestimmungen an 3, 5 und 7 cm langen Bogen und elektrische Messungen an diesen Bogen in Luft, Sauerstoff und Stickstoff sind ausführlich mitgeteilt in den Sitzungsber. d. Wien. Akad. 117, IIa, 321 bis 371 (1908).

Einen anderen Weg zum Nachweise rein thermischer Bogenwirkung, den bereits Foerster (Z. f. Elektroch. 12, 536 [1906]) eingeschlagen hatte, verfolgten H. Lee und A. Beyer (Z. f. Elektroch. 13, 701 bis 707 [1907]). Sie benutzten die altbekannte Versuchsanordnung nach Mc Dougall und Howles, Muthmann, Brode usw., den Bogen zwischen horizontalen Elektroden (Eisen, Platin oder Nernstmasse) in einem etwa 1 Liter fassenden Glasgefäß. Es wurden Flammen gleichen Wattverbrauches miteinander verglichen und als Kriterium der Gleichheit die Höhe der Flamme bei gegebenem Elektrodenabstand angesehen. Bei einer Luftströmungsgeschwindigkeit von 28 Litern pro Stunde wurden mit einem Leistungsverbrauch von rund 110 Watt im Bogen etwa 12 g HNO_3 pro Kilowattstunde

erhalten, und zwar die gleiche Menge mit einem Gleichstrombogen von 60 Volt wie mit einem Wechselstrombogen von 150 Volt. Diese Ausbeuten sind natürlich sehr gering im Vergleich mit den in der Technik und auch schon im Laboratorium erzielten (vergl. Grau und Russ, Wien. Ber. 115, 1571 ff. [1906]); trotzdem betrachten die Verfasser die technischen Verfahren der Luftverbrennung von dem gleichen Gesichtspunkte wie ihre eigenen Versuche; da bei letzteren Gleich- und Wechselstrom gleiche Stickoxydausbeuten lieferten, soll die Stickstoffoxydation im Bogen in allen Fällen lediglich ein thermischer Vorgang sein.

Einen gegensätzlichen Standpunkt vertreten F. Haber und A. Koenig (Z. f. Elektroch. 13, 725 bis 743 [1907], sowie auch A. Koenig, Dissertation Karlsruhe 1907). Sie stellten folgende Betrachtung an: Der rein thermische Zustand eines Gases ist gekennzeichnet durch die Verteilung der Molekülgeschwindigkeiten nach dem Maxwell-Boltzmannschen Gesetz als der „wahrscheinlichste Zustand“, dem das System, sich selbst überlassen, zustrebt, wenn die Geschwindigkeitsverteilung vorher eine andere war. Nur auf diesen Zustand können thermodynamische Ueberlegungen Anwendung finden. Der Lichtbogen stellt aber ein Gebiet ständiger Energieverwandlung dar, das elektrisch durchströmte Gas befindet sich nicht in stabilem Gleichgewicht, sondern in einem stationären Zustand¹⁾. Erst außerhalb der elektrischen Strömung kann ein Gas den rein thermischen Zustand erreichen. Ist dann seine Temperatur noch sehr hoch, so reagiert es chemisch nach bekannten oder bestimmbar thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten, und die Wirkung der elektrischen Gasbehandlung erscheint als eine rein thermische. Die Tatsache, daß bei kurzen Bogen oder bei Kühlung der Lichtbogenflamme (vergl. Brode, Z. f. Elektroch. 11, 752 [1905]) erhöhte Stickoxydkonzentrationen in Luft erhalten werden, wurde früher so gedeutet, daß man eine bessere Abschreckung der hocherhitzten Gase annahm, wodurch ein größerer Teil des Stickoxydes vor dem Zerfall im Abkühlungsgebiete bewahrt würde. Diese Erklärung hat etwas Gekünsteltes. Wie Haber und Koenig erläutern, erstreckt das Kühlmittel seine Wirkung auf den ganzen Bogen und verhindert die Erreichung extrem hoher Temperaturen im Gas. Da die Stickoxydkonzentrationen nicht geringer, sondern größer werden, so ist anzunehmen, daß die Stickstoffbindung bereits primär in der Lichtsäule selbst, also unter der direkten Einwirkung der Entladung stattfindet, und daß das „thermische Gebiet“ der Luftflamme nur eine Zone

1) Bezüglich stationärer Gleichgewichte vergl. die Ausführungen von R. Luther über photochemische Reaktionen (Z. f. Elektroch. 14, 445 bis 453 [1908]).

des Stickoxydrückzerfalles darstellt. Diese Vorstellung stützen Haber und Koenig durch Versuche, bei welchen ein Wechselstromlichtbogen hoher Spannung in Luft bzw. anderen Stickstoff-Sauerstoffmischungen von etwa $\frac{1}{7}$ bis $\frac{1}{8}$ Atmosphäre Druck zur Wirkung kam. Der durch den Minderdruck verbreiterte Lichtbogen brannte in einem engen, wassergekühlten Rohr, war demnach als relativ kalt anzusehen. Es wurden als Maximalkonzentrationen 9,8 % NO in Luft, 14,5 % NO in Linde-Luft (50 % O₂), 12,5 % NO in „verkehrter Luft“ (80 % O₂) erhalten, Werte, die mit der rein thermischen Deutungsweise nicht mehr vereinbar sind und die Vorstellung einer primären Stickoxydbildung im Ionenstoßgebiete des Lichtbogens als unabweisbar erscheinen lassen. In einer zweiten Mitteilung (Z. f. Elektroch. 14, 689 bis 695 [1908]) zeigten Haber und Koenig, daß die früher erhaltenen Zahlen insofern als „elektrische Gleichgewichtswerte“ anzusehen sind, als sie auch von der anderen Seite, ausgehend von reinem Stickoxyd, erreicht werden konnten. Qualitativ wurde gezeigt, daß die Bogentemperaturen höchstens einige hundert Grade über dem Platinschmelzpunkt, keinesfalls aber über 4000° betragen konnte, wie aus der thermischen Berechnung auf Grund des Stickoxydgehaltes im Gase folgen würde.

Ueber den Gang seiner Untersuchungen und technischen Bestrebungen berichtet J. Moscicki (Elektrotechn. Zeitschr. 28, 1003 bis 1005, 1032 bis 1035, 1055 bis 1058 [1907]). Während er früher gemeinsam mit Kowalski dem elektrischen Moment bei der Stickstoffoxydation im Lichtbogen besondere Bedeutung beigelegt und deshalb von der Verwendung hochfrequenter Wechselströme Vorteil erhofft hatte, bekennt er sich auf Grund der Arbeiten von Nernst jetzt ganz zur „rein thermischen Theorie“. Seine Apparatur hat er wesentlich vereinfacht, und statt der vielen kleinen Funkenstrecken in seinem Hochfrequenzofen benutzt er (wie er sagt, angeregt durch die technischen Erfolge Birkelands mit magnetisch bewegten Bogen) einen einzigen Bogen zwischen konzentrischen, ring- oder zylinderförmigen Elektroden, dem durch das Magnetfeld einer stromdurchflossenen Spule eine rotierende Bewegung aufgezwungen wird (s. D. R. P. 183041 von Petersson). Versuche mit 12 bis 27 Kilowatt Leistungsverbrauch im Ofen lassen eine Ausbeute von 60 g HNO₃ pro Kilowattstunde als sicher erreichbar erscheinen.

Die gleiche Anordnung des elektrodynamisch rotierenden Bogens hat auch G. Brion in einer größeren Experimentaluntersuchung benutzt (Physik. Zeitschr. 8, 792 bis 799 [1907]; Z. f. Elektroch. 13, 761 bis 786 [1907]). Ein Versuchsofen für 3 bis 5 Kilowatt lieferte 1 bis 1,5 prozentige nitrose Gase bei einer Ausbeute von

etwa 60 g HNO₃ pro Kilowattstunde, also das gleiche Resultat, wie der Moscickische Ofen. Bei nahezu ruhendem Gas wurden nur 2,5 % NO als Maximalkonzentration erhalten, wohl infolge der geringen Energiedichte in der Lichtbogenscheibe. Sowohl Moscicki wie Brion beschreiben das Aussehen des Bogens bei verschiedenen Umlaufgeschwindigkeiten, jedoch ohne es zu diskutieren. Bei langsamer Rotation ist die Scheibe undurchsichtig, bläulichweiß leuchtend, der hellblaue Lichtbogenfaden ist von der bekannten bräunlichen Zone umgeben; bei rascher Rotation dagegen ist die Scheibe durchsichtig, schwach rotviolett leuchtend, wie ein Glimmstrom bei Minderdruck. In letzterem Falle ist offenbar die Temperatur des Bogens vergleichsweise niedrig, es bleibt nur die elektrische Lumineszenz bestehen.

In einem späteren Aufsatz: Ist die Aktivierung des atmosphärischen Stickstoffes in elektrischen Gasentladungen als ein rein thermischer Vorgang aufzufassen? (Z. f. Elektroch. 14, 245 bis 251 [1908]) bringt Brion die von Haber und Koenig entwickelten Vorstellungen in etwas breiterer Weise zum Ausdruck und modifiziert die bisherige Deutung der technischen Resultate dahin, daß ein Teil (etwa $\frac{1}{4}$) der durch den Ofen durchgeschickten Luft auf eine „elektrische“ Temperatur von rund 4000° erhitzt wird und gleich darauf durch Vermischung mit der Hauptmasse der Luft eine plötzliche Abschreckung erfährt, wodurch eine Mitteltemperatur von etwa 1000° resultiert.

In einem Aufsatz: Ueber Stickstoffverbrennung in dem Lichtbogen zwischen Leitern zweiter Klasse (Z. f. Elektroch. 13, 669 bis 674 [1907]) bringt E. Rasch einige Prioritätsberichtigungen und Ergänzungen zur Arbeit von Le Blanc und Niiranen, welche einen Lichtbogen zwischen Oxydelektroden (Nernststiften) benutzt hatten. Dann berichtet Rasch über einige qualitative Versuche, die er schon im Jahre 1905 ausgeführt hat. Er erzeugte einen Lichtbogen zwischen einem Rohr aus Nernstmasse, durch welches er Luft einblies, und Wasser, bzw. einer wässerigen Lösung. Dabei soll der Stickstoff der Luft zu Salpetersäure bzw. salpetersauren Salzen oxydiert werden, ohne daß Stickoxyd auftritt. Rasch meint, daß auf diese Weise, bei direkter Ueberführung des Stickstoffes in exothermische Verbindungen, bessere ökonomische Ausbeuten erreichbar sein müßten. Dies erinnert an eine der letzten Arbeiten von M. Berthelot (Compt. rend. 142, 1367 [1906]; Ann. chim. phys. [8] 9, 145 [1906]), der eine direkte Bildung von Salpetersäure aus den Elementen unter dem Einflusse der stillen elektrischen Entladung beobachtete.

Ueber die Oxydation des Stickstoffes bei der stillen elektrischen Entladung (Spitzenstrom,

Glimmentladung im Ozonrohr) haben E. Warburg und G. Leithäuser (Ann. d. Phys. [4] 20, 743 bis 750 [1906]; 23, 209 bis 225 [1907]) sehr ausgedehnte und exakte Versuche angestellt. Insbesondere gelang es ihnen, durch bolometrische Analyse des Absorptionsspektrums im Ultrarot (Sitzungsber. d. Königl. Preuß. Akad. d. Wiss. Berlin, 1908, 148 bis 153; Ann. d. Phys. [4] 28, 313 bis 325 [1909]) in der elektrisch behandelten Luft die Bildung von Ozon, Stickstoffpentoxyd und Stickoxydul, bei der ozonlosen Entladung von Stickstoffperoxyd und Stickoxydul nachzuweisen; der Lichtbogen in trockener atmosphärischer Luft lieferte nur Stickstoffperoxyd.

Manchot brachte in dem Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 41, 471 bis 472 (1908) eine Notiz über die Bildung von Stickoxyden im Ozonisator. Auf diese sind die scheinbar sauren Eigenschaften des Ozons (von Baeyer und Villiger) zurückzuführen.

Die Wirkung der stillen Entladung auf feuchten Stickstoff und feuchtes Stickoxyd untersuchte W. Löb (Z. f. Elektroch. 14, 556 bis 558 [1908]); im ersteren Falle entsteht Ammonnitrit, im letzteren Stickstoff, Salpetersäure, sowie etwas salpetrige Säure und Ammonnitrat.

Ueber die Bildung von Stickoxyd, Ozon und Wasserstoffperoxyd bei Verwendung eines kaltwarmen Systems veröffentlichte Franz Fischer in Gemeinschaft mit F. Braehmer, H. Marx und O. Ringe mehrere interessante Abhandlungen (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 39, 940, 2557, 3631 [1906]; 40, 443, 1111 [1907]; 41, 945 [1908]; Chem.-Ztg. 30, 1291 [1906]). Dabei wird stets vorausgesetzt, daß es sich um rein thermische Wirkungen handelt (im Gegensatz zu Berthelot¹⁾), nach dessen Ansicht die Reaktionen im kaltwarmen Rohr nicht rein thermisch sind), und die Gewinnung des einen oder anderen Produktes wird als bloße Geschwindigkeitsfrage angesehen. Die Bildungs- bzw. Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozons und des Wasserstoffperoxyds ist sehr groß, die des Stickoxyds vergleichsweise klein. Glüht ein Platindraht oder ein Nernststift in flüssiger Luft, so umgibt er sich mit einer dünnen Gashaut (Leidenfrost'sches Phänomen), in welcher ein außerordentlich hohes Temperaturgefälle besteht; es entsteht Ozon, welches sich in der flüssigen Luft löst und sich dort infolge fraktionierter Verdampfung allmählich anreichert, Stickoxyde entstehen nicht. Funken oder Lichtbogen in flüssiger Luft erzeugen Ozon und Stickoxyde, die leicht unter Explosion aufeinander reagieren (vergl. D. Helbig, Atti R. Acc. Linc. Rom. [5] 12 I, 166; Chem. Centralbl. 1903 I, 945). Auch beim bloßen Anblasen glühender Nernststifte mit Luft finden

Reaktionen statt, und zwar bildet sich bei vergleichsweise kleinen Luftströmungsgeschwindigkeiten Stickoxyd, bei größeren auch Ozon, bei noch größeren nur Ozon. Mit Wasserdampf erhält man bei genügend großer Geschwindigkeit Wasserstoffperoxyd. Der Natur der Sache nach gibt die Arbeitsweise von Franz Fischer und seinen Mitarbeitern über die Reaktionen am glühenden Nernststift eine mehr qualitative als quantitative Auskunft, denn es ist unmöglich, zu ermitteln, welcher Teil der gegen den Stift geblasenen Luft auf hohe Temperatur kommt und wie lange die Erhitzung dauert.

Die Helbig'sche Methode des Durchfunkens von flüssiger Luft benutzte auch O. Scarpa (Gazz. chim. ital. 37 II, 185 bis 190 [1907]; Chem. Centralbl. 1907 II, 1682 bis 1683). Ein Ruhmkorff'scher Induktor von 15 cm Funkenlänge wurde mit Wechselstrom von 150 Volt und 7 Amp. (Frequenz 42 Perioden pro Sekunde) betrieben und betätigte eine Funkenstrecke von 2 mm Länge zwischen Platinelektroden in flüssiger Luft. Es schieden sich Flocken von fast reinem $N_2 O_3$ ab.

Starke Außenkühlung des Gefäßes, in welchem die Funkenreaktionen stattfanden, wandten Briner und Durand an (Compt. rend. 145, 248 bis 250 [1907]). Hier kondensierte sich an der Gefäßwand $N_2 O_4$, dem nur wenig $N_2 O_3$ beigemengt war. Die Ausbeuten pro Kilowattstunde waren sehr gering, wie auch zu erwarten war, da das Gas nicht strömte. Bei vergleichenden Versuchen stieg die Ausbeute mit abnehmendem Gasdruck und erreichte ein Maximum bei etwa 100 mm Hg.

Eine eigenartige Darstellung erfährt das Problem der elektrischen Luftverbrennung durch W. Cramp und B. Hoyle (The electric discharge and the production of nitric acid; Electr. Rev. 54, 350 bis 352, 393 bis 395, 436 bis 438, 480 bis 481 [1909]; Electr. Engineer, New Series 43, 9f. [1909]; Electr. a. Met. Ind. 7, 74 bis 76 [1909]). Sie heben hervor, daß beim Wechselstrombogen in jeder Halbperiode des Stromes alle Phasen der elektrischen Entladung durchlaufen werden: Glimmentladung, Büschelentladung, Funken (oszillatorisch), Stickstoffflamme (hochgespannter Büschellichtbogen oder Glimmbogen), Lichtbogen niedriger Spannung. Die dritte Form, die der oszillatorischen Funkenentladung, hängt in ihrer Intensität und Dauer wesentlich von den elektrischen Eigenschaften (Widerstand, Selbstinduktion, Kapazität) der benutzten Stromquelle, der Dynamo oder des Transformators ab. Cramp und Hoyle verwenden als Funkenstrecke den Hörnerblitzableiter, an dessen engster Stelle eine gläserne Düse angebracht ist, durch welche komprimierte Luft gegen den Bogen geblasen wird; dieser wird so zu einer fächerförmigen Scheibe ausgeblasen (Ver-

1) Ann. chim.-phys. [8] 9, 163 (1906).

fahren von Werner, vergl. Z. f. Elektroch. 13, 248 [1907]). Der kleine blaue Funken, der die Neuzündung des Bogens in jeder Halbperiode vermittelt, hat oszillatorischen Charakter und bildet, wie durch direkte Probenahme nachgewiesen wird, vorzugsweise Ozon. Nun finden Cramp und Hoyle, daß bei Anwendung ozonisierter Luft erhöhte Ausbeuten an Stickoxyden erhalten werden, und daß die Anschaltung eines Kondensators parallel zum Bogen, wodurch also die oszillatorische Entladung verstärkt wird, die Ausbeute ebenfalls verbessert. Sie machen die Annahme, daß in der elektrischen Strömung in Luft der Sauerstoff zuerst oder in höherem Maße ionisiert wird als der Stickstoff, wodurch sich die Ozonbildung bei schwachen Strömen erklären würde. Bei stärkerem Feld und Stoßionisation wird auch der Stickstoff ionisiert, es entsteht die Stickstoffflamme, deren Temperatur weit höher ist als die des Büschels oder Funkens, und es bildet sich Stickoxyd. (Dieselbe Vermutung ist auch schon von Koenig geäußert worden, Dissertation Karlsruhe 1907, S. 47.) Cramp und Hoyle betonen, daß die Hypothese der rein thermischen Bildung des Stickoxyds im Bogen auf schwachen Füßen steht, da wir sichere Daten über Temperatur und Druck im Bogen nicht besitzen. Die Stickoxydbildung findet wahrscheinlich statt durch die vereinigte Wirkung von Ionisation, hoher Temperatur, hohem Druck und Temperaturgradient; Druck und Temperatur können einander in gewisser Beziehung vertreten. Dementsprechend lassen sich theoretische Maximalausbeuten nicht berechnen, solange das Phänomen nicht besser studiert ist. Die praktische Ausbeute hängt ab von der Anpassung von Funkenstrecke, Strom und Gasgeschwindigkeit aneinander. Kleine Änderungen können die Ausbeute um 50 % und mehr verändern. Ist die von Birkeland und Eyde erreichte Ausbeute dem theoretischen Grenzwert schon nahe, wie mehrfach berechnet worden ist, so erscheint die elektrische Luftverbrennung nach Ansicht von Cramp und Hoyle mit dem Cyanamidverfahren theoretisch kaum konkurrenzfähig. Andernfalls sind wohl weitere Verbesserungen in der Energieausbeute noch zu erhoffen.

III. Zusammenfassende Darstellungen, Vorträge und größere Schriften.

Das ausführliche Sammelreferat von Heinrich Danneel über Patente zur Gewinnung von Salpeter aus Luft (Z. f. Elektroch. 13, 75 bis 77, 190 bis 198, 210 bis 221, 225 bis 234, 237 bis 255, 280 bis 286 [1907]) ist den Lesern der Z. f. Elektroch. bekannt. Wir werden bei Patentbesprechungen mehrfach darauf hinzuweisen haben.

P. F. Frankland (Journ. Soc. Chem. Ind. 26, 175 bis 179 [1907]) beschreibt die Entwicklung

der technischen Erzeugung von Cyanid, Cyanamid und Salpetersäure aus dem Stickstoff der Luft.

F. Howles (Journ. Soc. Chem. Ind. 26, 290 bis 297 [1907]) schildert die wissenschaftlichen Grundlagen der **elektrothermischen** Verbrennung des atmosphärischen Stickstoffes sowie die technische Durchführung der Stickstoffoxydation und die Umsetzung des NO zu HNO_3 ; er stellt auch eine Kostenberechnung an.

Ph. A. Guye (Monit. Scient. [4] 21 I, 225 bis 236 [1907]) bespricht das Frank-Caro-Verfahren der Erzeugung von Cyanamidverbindungen und die elektrochemische Gewinnung von Salpetersäure. ~~Da im ersten~~ **Im ersten** Falle reiner Stickstoff, in letzterem ein möglichst sauerstoffreiches Gas benötigt wird, bezw. erwünscht ist, so würde eine Verbesserung und Verbilligung der Luftverflüssigungs- und -fraktionierungsverfahren beide Industrien, die des Kalkstickstoffes und die Luftverbrennung, in gleicher Weise fördern und ein vorteilhaftes Zusammenarbeiten derselben ermöglichen.

F. Russ (Oesterr. Chem.-Ztg. 10, 237 ~~bis 243~~ [1907]) gibt in einem Vortrage vor der Plenarversammlung des Vereins Oesterreichischer Chemiker einen historischen Ueberblick über die Entwicklung des Luftverbrennungsproblems und bespricht dann eingehender die Arbeiten von Grau und Russ (siehe oben).

Springfeldt (Elektroch. Zeitschr. 14, 91 bis 95, 120 bis 124, 144 bis 146, 165 bis 169, 184 bis 188 [1907]) bespricht die Darstellung von Stickstoffsauerstoffverbindungen aus Luft auf elektrischem Wege. Die meisten Patentbeschreibungen sind auch schon in dem oben erwähnten Danneelschen Referate zu finden.

G. Brion (Phys. Zeitschr. 8, 792 bis 799 [1907]) hielt einen Vortrag über den Hochspannungslichtbogen und seine Bedeutung in der elektrochemischen Industrie; besondere Berücksichtigung fanden die Verfahren von Bradley-Lovejoy, Birkeland-Eyde und das der Badischen Anilin- und Sodafabrik, sowie der von Brion und Mahlke (vergl. Brion, Z. f. Elektroch. 13, 761ff.) benutzte magnetisch rotierende Bogen.

J. Moscicki (Elektrotechn. Zeitschr. 28, 1003 bis 1005, 1032 bis 1035, 1055 bis 1058 [1907]) berichtet in einem ausführlichen Vortrage (siehe auch weiter oben) im wesentlichen über die Entwicklung seiner technischen Versuche über die Luftverbrennung im Lichtbogen.

W. Rabius veröffentlichte „Kritische Betrachtungen zur voraussichtlichen Lösung der Stickstofffrage“ (Jena 1907, Verlag G. Fischer, 44 Seiten).

E. Donath und K. Frenzel („Die technische Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffes“, 250 Seiten, 69 Abbildungen, Leipzig und Wien

1907, Verlag F. Deuticke) schildern in sehr ausführlicher Weise die verschiedenen Methoden zur Aktivierung des Luftstickstoffes: Die Luftverbrennung, die Synthese des Ammoniaks, die Nitride und die Cyan- und Cyanamidverbindungen. Ein Kapitel über die Reindarstellung des Stickstoffes aus der Luft ist dem Buche vorangestellt.

Von K. Arndt erschien ein Buch über „Technische Anwendungen der physikalischen Chemie“ (296 Seiten, 55 Abbildungen, Berlin 1907, Verlag Mayer & Müller), dessen erstes Kapitel die Bildung von Stickoxyd aus der Luft behandelt. Die Darstellung ist wie bei Donath und Frenzel von der Vorstellung eines rein thermischen Reaktionsverlaufes bei der Stickstoffoxydation im Lichtbogen getragen und behandelt demgemäß die ohne Lichtbogen ausgeführten Versuche von Nernst und Jellinek (Zeitschr. f. anorg. Chemie 49, 212 bis 276 [1906]) als grundlegend für unsere Kenntnis der Luftverbrennung.

Eine analoge Behandlung erfährt das Luftaktivierungsproblem in Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie III, 3, 217 und 218 (1907).

Von K. W. Jurisch erschien 1908 ein ausführliches Werk „Salpeter und sein Ersatz“ (356 Seiten, 45 Abbildungen, zwei Porträts, Leipzig 1908, S. Hirzel). Eine Fülle fleißig zusammengetragenen Materials, Literaturzusammenstellungen und Patentlisten geben diesem Buche einen Wert, der noch erhöht worden wäre, wenn der Verfasser sein Augenmerk der Ordnung und Registrierung des Materials in stärkerem Maße zugewandt hätte.

N. Caro sprach am 23. April 1907 im Polytechnischen Verein zu München über die Stickstofffrage in Deutschland (63 Seiten, 62 Abbildungen, Berlin 1908, Verlag Leonh. Simion Nachf.). Er bringt statistische Daten über Stickstoffdüngung, Salpeter und Ammoniakverbrauch, und bespricht die Ammoniakgewinnung in Mondgasanlagen, die Luftverbrennung und die Kalkstickstoffabrikation. Letztere erscheint nach Caros Darstellung viel ökonomischer als die Luftverbrennungsverfahren, deren Lebensfähigkeit von der Benutzung sehr großer, billiger Wasserkräfte abhängt.

A. Koenig schrieb eine (Karlsruher) Dissertation „Ueber die Oxydation des Stickstoffes im Hochspannungsbogen bei Minderdruck“ (76 Seiten, acht Abbildungen, Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S., 1907). Nach einer historischen Uebersicht und theoretischen Betrachtungen berichtet er über die von Haber und Koenig in Z. f. Elektroch. 13, 725 ff. (1907) veröffentlichten Untersuchungen (s. o.).

V. Hölbling und J. Preiß brachten in der Chem. Ind. 31, 83 bis 95 (1908) ein Sammelreferat (wissenschaftliche Arbeiten und Patente)

über die Oxydation des Luftstickstoffes, die Darstellung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen aus Ammoniak, von Salpetersäure aus Nitraten, die Konzentrierung von Salpetersäure und die Darstellung von salpetriger Säure und Nitriten.

Von den beiden Vorträgen von O. Schönherr über die Gewinnung des Luftsalpeters nach dem Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik (Zeitschr. f. angew. Chemie 21, 1633 [1908]; Elektrotechn. Zeitschr. 30, 365, 397 [1909]) war schon im ersten Abschnitt ausführlich die Rede. Wir erfahren aus denselben interessante Einzelheiten über die Oefen, in denen die 5 m langen Lichtbogen brennen, deren Zündung, die Absorption der nitrosen Gase, sowie Angaben über die von der Badischen Anilin- und Sodafabrik im Verein mit anderen Gesellschaften in Norwegen ausgeführten und die noch projektierten Wasserkraftanlagen. Ueber das gleiche Thema, sowie im allgemeinen über die Stickstofffrage und das Luftaktivierungsproblem sprach A. Bernthsen im Wissenschaftlichen Verein Berlin und auf dem 7. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in London; der Inhalt der Vorträge ist in Zeitschr. f. angew. Chemie 22, 1167 bis 1178 [1909] ausführlich wiedergegeben.

Ueber den Vortrag von F. Russ über „Die Fabrikation von Luftsalpetersäure in Oesterreich nach dem Verfahren der Salpetersäure-Industriegesellschaft“ (Oesterr. Chem.-Ztg. 1909, Nr. 11; Z. f. Elektroch. 15, 544 bis 548 [1909]) wurde ebenfalls schon im ersten Abschnitt referiert.

IV. Patente.

Von den in der Berichtsperiode erteilten Patenten, welche die direkte Gewinnung des Stickoxyds und seiner Derivate aus den Elementen zum Gegenstande haben, sind mehrere bereits an Hand von Anmeldungen oder Auslandspatenten in dem Sammelreferate von Danneel (Z. f. Elektroch. 13 [1907]) beschrieben; es genügt hier deshalb ein kurzer Hinweis darauf.

Wir haben zu unterscheiden zwischen Verfahren zur Erzeugung der nitrosen Gase durch direkte elektrische, chemische oder thermische Oxydation des elementaren Stickstoffes und Verfahren zur Verarbeitung der nitrosen Gase auf Salpetersäure, Nitrate, Nitrite usw.

A) Erzeugung der nitrosen Gase.

1. Ohne Elektrizität.

Ausgehend von der Vorstellung einer rein thermischen Bildung des Stickoxyds aus den Elementen waren einige Erfinder bemüht, den Lichtbogen durch andere Heizquellen zu ersetzen.

Ein schon älterer Vorschlag, nach welchem durch bloße adiabatische Kompression die Luft auf die erforderliche hohe Temperatur gebracht werden soll, rührt von R. Pawlikowski

(D. R. P. 171623 vom 26. Mai 1903) her. Die in einem Regenerator an den heißen Abgasen vorgewärmte Luft wird in den Zylinder eines Kompressors eingesaugt, dann adiabatisch komprimiert, wodurch sie auf hohe Temperatur kommt, ohne daß die Zylinderwände Schaden leiden, da sie von außen gekühlt werden. Am inneren toten Punkte „kann“ nun noch sekundäre Energie in Form eingeblasenen Brennstoffes zugeführt werden. Dann findet Expansion statt unter Rückgewinnung des größten Teils der eingepreßten Kompressionsenergie, und schließlich werden die Gase durch den Wärmeaustauscher und die Absorptionsapparate getrieben. (Ueber eine eventuelle katalytische Wirksamkeit der Kompressorwände sind in der Patentschrift Vorstellungen entwickelt, die dem Verständnis Schwierigkeit bereiten. Vergl. auch Pawlikowski Oesterr. Pat. 30458 vom 15. Mai 1907; Engl. Pat. 26728 vom 1905; Z. f. Elektroch. 13, 331, 585 [1907, Abb.]).

Während bei Pawlikowski die Zufuhr von Brennstoff zur komprimierten Luft wohl erwünscht, aber nicht wesentlich zu sein scheint, bildet sie bei F. Häusser den eigentlichen Gegenstand der Erfindung (Engl. Pat. 14401 vom 1906; 13989 vom 1907; Z. f. Elektroch. 15, 57 [1909, Abb.]; vergl. auch Z. f. Elektroch. 12, 444 bis 448 [1906, Abb.]). Häusser läßt sein Brennstoff-Luft-Gemisch unter Druck explodieren, schreckt es durch Einblasen von Wasser oder Dampf so weit ab, daß das bei der hohen Temperatur und dem hohen Druck erzeugte Stickoxyd nicht wieder zerfällt, und läßt dann erst das Gas unter Arbeitsleistung expandieren.

Mit kontinuierlich brennenden Flammen wollen O. H. U. Brünler und G. H. Kettler (D. R. P. 185094; 205351; Amerik. Pat. 898033; Engl. Pat. 5852, 5901 vom 1906; Franz. Pat. 380467; Oesterr. Pat. 34160, 34162 u. a.) arbeiten (Z. f. Elektroch. 13, 709 [1907]; 14, 297, 727 [1908]; 15, 284 [1909, Abb.]). Um eine möglichst hohe Temperatur zu erzeugen, sind in einem kugelförmigen Ofen aus feuerfestem Material eine Anzahl Brennerdüsen radial angeordnet, so daß bei richtigem Betrieb in der Mitte der Kugel ein Flammenball entsteht. Durch eine untere Oeffnung treten die Gase heraus, und zwar schlagen sie direkt in Wasser, in welches die Kugel zur Hälfte eingetaucht ist. Durch Einschließen des Ganzen in einen drucksicheren Behälter läßt sich die Verbrennung unter höherem Druck ausführen, was für die Ausbeute an Stickoxyden vorteilhaft sein soll. Die Temperatur im Ofen wird von den Erfindern zu 2500 bis 3000° C. angegeben, bei Verbrennung von flüssigen Kohlenwasserstoffen (Petroleum) in sehr sauerstoffreichem Gas (auf 1 N₂ mehr als 3 O₂). Das Wasser im Behälter hat die Aufgabe, den Ofen zu kühlen, die Flammen-

gase abzuschrecken und die Stickstoffoxyde in Form von verdünnter Salpetersäure zu absorbieren.

Recht sonderbar mutet uns ein Verfahren von O. Bender an (Verfahren zur Darstellung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen, D. R. P. 192883; 206636; Amerik. Pat. 900471; Z. f. Elektroch. 14, 671, 835 [1908, Abb.]). Danach soll die Luft durch die sukzessive Wirkung eines Kohlenfeuers und einer Knallgasflamme auf die zur Stickoxydbildung erforderliche hohe Temperatur gebracht und dann durch einen kälteren Dampfstrahl abgeschreckt werden. Dabei soll das Knallgas durch teilweise Dissoziation von Wasserdampf erzeugt werden, der in einem Röhrensystem oberhalb der glühenden Kohenschicht auf eine Temperatur über 1000° C. erhitzt wird und durch eine oder mehrere Düsen in das heiße Rauchgas tritt. „Etwas oberhalb der Düse entwickelt sich dann durch die eintretende Abkühlung eine Knallgasflamme, die mit ihrer hohen Temperatur die bereits stark vorerhitzten Gase noch weiter erhitzt.“ Da die Luft beim Passieren der Kohenschicht ihres Sauerstoffes größtenteils beraubt wird, soll im mittleren Teile des Ofens neue Luft zugeführt werden; inwieweit dadurch die Temperatur des Gemisches herabgedrückt wird, ist nicht gesagt. Die nach dieser theoretisch undenkbaren Methode erhaltenen Resultate sind außerordentlich günstig angegeben; es sollen 2,9 Volumprozent Stickoxyd in den Abgasen gefunden worden sein. (Auf analoge Weise will Bender auch Schwefelsäure herstellen, durch Einwirkung einer Knallgasflamme auf ein Gemisch von SO₂, O₂ und N₂. D. R. P. 195810).

2. Luftverbrennung mittels elektrischer Entladungen (Lichtbogen).

a) Erzeugung der Lichtbogen.

Entgegen dem früher von Bradley und Lovejoy u. a. bevorzugten Prinzip der Unterteilung der Energie, der Verwendung einer großen Anzahl von Lichtbogen bzw. Funkenstrecken mit sehr kleiner Stromstärke, geht heute das allgemeine Bestreben dahin, nach dem Beispiel von Birkeland und Eyde große Energiemengen in einer einzigen Entladungsstrecke zur Wirkung zu bringen. Die Erfolge der Norweger mit ihrer aus magnetisch zerblasenen Lichtbogen gebildeten Flammenscheibe haben die Ueberlegenheit des Starkstromsystems über alle noch so genial erdachten Apparate anderer Erfinder erwiesen, sofern diese nur geringe Energiemengen aufnehmen konnten. Wohl ist die von Bradley und Lovejoy angegebene Ausbeute¹⁾ von 88 g HNO₃ pro Kilowattstunde

¹⁾ Vergl. z. B. Haber, Thermodynamik, S. 257; Z. f. Elektroch. 9, 382 (1903).

bei einem Gehalte von 2,5 % NO in der den Ofen verlassenden Luft außerordentlich, fast unwahrscheinlich hoch, aber selbst wenn sie sicher erreicht werden könnte, so würden die Kompliziertheit des Ofens und die unvermeidlichen Reparaturen die Brauchbarkeit in Frage stellen, ganz abgesehen davon, daß die Dimensionen des Ofens im Vergleiche zu seiner Leistung viel zu groß sind.

Die in den neueren Konstruktionen erzeugten Hochspannungs-Starkstrombogen gehören der Mehrzahl nach einem der folgenden vier Typen an:

Die Birkelandsche Scheibe.

Der Bogenfächer zwischen Hörner Elektroden.

Der rotierende Bogen.

Die lange stabile Lichtsäule.

a) Die Birkelandsche Scheibe.

Der Wechselstrombogen brennt zwischen gegenüberstehenden langen Elektroden und wird durch ein starkes Magnetfeld ausgeblasen; der sehr kleine Abstand zwischen den Elektrodenenden wird sogleich durch einen neuen Bogen überbrückt, der wieder gedehnt und ausgeblasen wird, so daß die aufeinander folgenden Lichtbogen, die abwechselnd nach der einen und anderen Seite ausgebogen werden, den Eindruck einer leuchtenden, fast kreisförmigen Scheibe machen.

Die meisten Konstruktionen, die auf diesem Prinzip beruhen, tragen den Namen von Birkeland und Eyde. In der Z. f. Elektroch. 13, 237 bis 241 (1907) findet sich die Beschreibung einer Anzahl norwegischer und anderer Patente dieser Erfinder, bei denen vor allem eine gute Zündung des Bogens und ein ruhiges, für den Generator möglichst stoßfreies Brennen bezweckt wird. Auch soll die durch den Ofen strömende Luft möglichst gleichmäßig von der Lichtbogenscheibe getroffen werden.

Um das Verlöschen des Lichtbogens beim Stromwechsel zu verhindern, soll nach dem D. R. P. 188231 der Aktieselskabet det Norske Kvaestofkompagni ein zusätzliches, mit der Phase des Wechselstromes synchron pulsierendes Magnetfeld verwendet werden (Z. f. Elektroch. 14, 293 [1908]).

Ein etwas komplizierter Ofen, bei dem ein rotierendes Magnetfeld zur Wirkung kommt, bildet den Gegenstand des D. R. P. 202559 von Thoresen und Tharaldsen. Der Strom für den Lichtbogen wird durch Induktion in dem Apparate selbst erzeugt. Eine ausführliche Beschreibung nach Schweiz Pat. 33465 von 1905 und Engl. Pat. 13689 von 1906 findet sich in Z. f. Elektroch. 13, 214 bis 216 (1907, Abb.).

β) Der Bogenfächer zwischen Hörner Elektroden.

Hier wird der an der engsten Stelle durch freiwilliges Ueberschlagen gezündete Lichtbogen

durch einen starken Luftstrom wie auch unter Umständen durch elektrodynamische Wirkung nach oben getrieben und ausgeblasen, worauf sofort unten ein neuer Bogen einsetzt; es entsteht unter prasselndem Geräusch eine fächerförmig ausgebreitete Flamme.

Um die technische Ausbildung des Hörnerblitzableiters für die Zwecke der Gewinnung nitroser Gase aus Luft haben sich insbesondere die Gebrüder Pauling bemüht; ihre Erfindungen sind größtenteils Eigentum der Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft Gelsenkirchen. Aus den Beschreibungen einiger ihrer Patente in der Z. f. Elektroch. 13, 225 bis 228 (1907) ist ersichtlich, daß man vor allem die Kurzschlußgefahr beim Zünden zu vermeiden sucht. Es wird z. B. nach D. R. P. 202763 und 203747 (Zusatz), sowie Amer. Pat. 877448 und 887220 (beschrieben nach Engl. Pat. 8452 von 1906 in der Z. f. Elektroch. 13, 227 [1907, Abb.]) durch eine Düse ein kräftiger Luftstrahl gegen den entstehenden Bogen geblasen; die Hauptmasse der Luft wird erst dem schon verlängerten Lichtbogen zugeführt.

Die Zündung durch Hindurchführung fester Körper zwischen die Elektroden gemäß D. R. P. 180691 (= Oesterr. Pat. 27722) und mehreren Auslandspatenten ist schon in Z. f. Elektroch. 13, 225 bis 226 (1907, Abb.) beschrieben.

Die Anordnung zweier oder mehrerer Hörnerpaare mit zunehmendem Elektrodenabstand übereinander bildet den Gegenstand mehrerer Patente. Praktisch ausgeführt wird (vergl. den Vortrag von F. Russ) das D. R. P. 198241 der Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft: Ein Hilfsbogen zwischen stellbaren „Zündschneiden“ vermittelt die Einleitung des Hauptbogens zwischen den feststehenden gekühlten Hörner Elektroden (vergl. Engl. Pat. 7869 von 1906 von H. Pauling, Z. f. Elektroch. 13, 228 [1907, Abb.]; Engl. Pat. 18900 [1907]; Z. f. Elektroch. 15, 179/80 [1909, Abb.]). Dasselbe Prinzip liegt dem D. R. P. 205464 der Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft („Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung elektrischer Starkstrombogen“) zugrunde. Die Entladungsstrecke des Arbeitsstromkreises wird durch die Primärwicklung eines Transformators überbrückt und der Sekundärkreis des letzteren durch eine besondere Hilfslichtbogenstrecke unterbrochen. Die sich an letzterer bildenden Bogen werden der Hauptbogenstrecke durch einen starken Gasstrom zugeblasen; dabei kann in den Zündungsstromkreis noch ein Kondensator angeordnet werden, um eine unerwünschte Phasenverschiebung des Zündungsstromes gegen den Arbeitsstrom auszugleichen.

Die Reihenschaltung mehrerer Hochspannungsflammen in einen Stromkreis ist der Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft durch D. R. P.

193366 (= Norw. Pat. 17402 usw.) geschützt; das Patent ist als Anmeldung schon in Z. f. Elektroch. 13, 197 (1907, Abb.) beschrieben.

Die Mithilfe magnetischer Kraft zur Ausbreitung des Lichtbogens zwischen divergierenden Elektroden benutzt H. Pauling in seinem Amer. Pat. 898133 und Engl. Pat. 18901 [1907] (Z. f. Elektroch. 15, 180 [1909], Abb.; Oesterr. Pat. 33147 der Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, vergl. Z. f. Elektroch. 14, 135, 727 [1908], Abb.); ein Glockenmagnet umschließt den Lichtbogen und breitet ihn aus. Prinzipiell ist das Verfahren natürlich von dem Birkelandschen nicht verschieden.

Das Prinzip der sukzessiven Einleitung mehrerer Lichtbogen von immer größerer Länge und Stromstärke ist übrigens schon von A. J. Petersson und der Aktieselskabet det Norske Kvaelfstofkompagni in mehreren Ofenkonstruktionen zur Anwendung gelangt (D. R. P. 185897, Franz. Pat. 359113, Oesterr. Pat. 27672, Z. f. Elektroch. 13, 228 bis 230 [1907], Abb.). Das Verblasen der Lichtbogen kann entweder durch die Luftströmung allein oder durch ein Magnetfeld oder durch beide Mittel gleichzeitig bewirkt werden.

Um die Aufwärtsbewegung des Lichtbogens zwischen Hörnerelektroden zu beschleunigen, macht Petersson diese zu Leitern eines besonderen Stromes, der elektrodynamisch die blasende Wirkung des Luftstromes auf den Bogen unterstützt (D. R. P. 202695, Amerik. Pat. 880037, 880464, vergl. Z. f. Elektroch. 13, 233 und 234 [1907], Abb.).

Eine Vorrichtung zur selbsttätigen Einleitung von wandernden Lichtbogen beschreiben E. Marquardt und C. Warth in ihrem D. R. P. 200332. Die Elektroden werden an ihren oberen Enden beweglich oder federnd, parallel oder konvergierend aufgehängt; ihre unteren Enden nähern sich einander durch elektrostatische Anziehung und pendeln nach Ueberspringen des Bogens, der sofort nach oben wandert, gegen die Ruhelage zurück. Ist der Bogen erloschen, so wiederholt sich das Spiel von neuem.

γ) Der rotierende Bogen.

Ein Gleichstromlichtbogen zwischen konzentrischen ring- oder zylinderförmigen Elektroden wird durch ein axiales Magnetfeld elektrodynamisch in Rotation versetzt. Bei entsprechender Anordnung der Elektroden und der Luftströmung kann der Bogen auch noch eine translatorische Bewegung erhalten, so daß er eine Spirale beschreibt. Auch ohne magnetisches Feld, bloß durch geeignete Luftströmung, kann der Bogen zu einer Spirale ausgezogen werden.

Das Prinzip des elektrodynamisch rotierenden bzw. spiralig bewegten Bogens hat wohl zuerst A. J. Petersson angewendet (D. R. P. 183041, 202695, ausführlich beschrieben nach Engl. Pat. 9164 [1905], Franz. Pat. 365208 in Z. f. Elektroch. 13, 230 bis 232 [1907], Abb.).

Dieser Arbeitsweise bedient sich nun auch J. Moscicki (D. R. P. 198240, 209959, Engl. Pat. 3583 [1906], Franz. Pat. 369387, und andere Auslandspatente, z. B. Am. Pat. 920610, Z. f. Elektroch. 15, 814 [1909], Abb.; vergl. auch weiter oben Moscickis Vortrag 1907, Elektrotechn. Ztschr. 28, 1003, 1032, 1058).

Der Ofen von S. Z. de Ferranti (Engl. Pat. 13965 [1906], 20697 [1907], Amerik. Pat. 898346) ist in Z. f. Elektroch. 14, 304 und 305, 727 (1908), und 15, 520 (1909) abgebildet und ausführlich beschrieben. Der Bogen wird zwischen gekühlten ringförmigen Elektroden erzeugt und durch ein magnetisches Feld in Rotation versetzt. Der Ofen ist düsenförmig gebaut und bezweckt eine plötzliche Abkühlung der Reaktionsprodukte durch Entspannung der dem Bogen unter Druck zugeführten Luft. Statt ringförmiger Elektroden können auch divergierende verwendet werden; dann arbeitet man ohne Magnetfeld, und der Lichtbogenofen fällt in die Kategorie β (Bogen zwischen Hörnerelektroden).

In dem D. R. P. 200006 von K. Hiehle ist eine der Ferrantischen ziemlich analoge Konstruktion beschrieben, doch ohne Erwähnung einer magnetischen Rotation des Bogens. Die konzentrischen kühlbaren Elektroden bilden eine ringförmige Düse, durch welche die Luft unter entsprechendem Ueberdruck dem Starkstromlichtbogen zugeführt wird. Man erhält so eine sehr heiße elektrische Gebläseflamme.

Eine spirallige Bewegung des Bogens zwischen konzentrischen ring- bzw. zylinderförmigen Elektroden kann, wie gesagt, auch ohne Mitwirkung eines Magnetfeldes, bloß durch wirbelnden Eintritt der Luft in den ringförmigen Reaktionsraum bewirkt werden. Diese Anordnung wird im D. R. P. 206948 der Elektrochemischen Werke G. m. b. H., Berlin, beschrieben, und zwar mit der Erläuterung, daß dadurch eine besonders wirksame Abschreckung der von dem Lichtbogen erfaßten Luft stattfinden soll. Die Luft geht in schraubenförmiger Bewegung durch die Flamme; tritt sie aus dem Flammenkranz heraus, so mischt sie sich sofort mit der an den Wandungen des Apparates schon abgekühlten Luft, so daß ein Zerfall des einmal gebildeten Stickoxydes nicht eintreten kann. Insofern als hier durch den wirbelnden Luftstrom Kurzschluß vermieden und der Lichtbogen lang ausgezogen wird, erscheint das Verfahren wesensverwandt mit dem D. R. P.

201279 der Badischen Anilin- und Sodafabrik (siehe unten).

Einen langen, unter der Wirkung eines Solenoides spiralig gewundenen Lichtbogen soll man nach Amerik. Pat. 906682 von Birkeland erhalten (Z. f. Elektroch. 15, 258 [1909], Abb.).

Die Rotation eines Gleichstrombogens unter dem Einfluß eines magnetischen Drehfeldes benutzten A. A. Naville, C. E. und Ph. A. Guye zur Erzeugung einer Flammenscheibe für chemische Reaktionen (D. R. P. 210821, Franz. Pat. 361827, Engl. Pat. 21338 [1906], Z. f. Elektroch. 13, 213 [1907], Abb.).

Auch die Chemische Fabrik Buckau hat ein Patent (Franz. Pat. 379977, Elektroch. Ztschr. 14, 120 [1907]) auf die Erzeugung eines rotierenden Bogens erhalten, und zwar läßt sie den Bogen entweder wie Moscicki zwischen Zylinderelektroden unter dem Einfluß eines axialen Magnetfeldes eine Kreisringfläche beschreiben oder wie Naville und Guye unter dem Einfluß eines Drehfeldes eine leuchtende Zylinderfläche bilden.

d) Lange stabile Lichtsäulen.

Auf ihr „Verfahren zur Erzeugung beständiger langer Lichtbogen und deren Verwendung zu Gasreaktionen“, das bereits in der Z. f. Elektroch. 13, 241 bis 245 (1907, Abb.) ausführlich beschrieben ist, hat die Badische Anilin- und Sodafabrik das D. R. P. 201279 (mit 204997, 212051 und 212501 als Zusatzpatenten) erhalten. Auf überraschend einfache Weise werden z. B. in eisernen Röhren ruhig brennende Hochspannungsbogen von mehreren Meter Länge erhalten. Die Luft streicht (zweckmäßig) in schraubenförmiger Bewegung längs der Rohrinnenwand, stützt dadurch den in der Achse brennenden Lichtbogen und verhindert einen Kurzschluß; erst in sehr bedeutender Entfernung von der isolierten Elektrode erreicht der Lichtbogen die Rohrwand oder eine Gegenelektrode.

Nachdem die großen Erfolge bekannt geworden waren, welche die Badische Anilin- und Sodafabrik mit der Verwendung beständiger langer Lichtbogen erzielt hat, sind auch von anderer Seite spezielle Ausführungsformen zur Herstellung solcher Lichtbogen unter Patentschutz gestellt worden. So wird in dem D. R. P. 211196 der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen in Neubabelsberg ein auf seiner ganzen Länge mit vielen Löchern versehenes oder poröses Rohr verwendet, in das von allen Seiten Luft einströmt, während eine von der Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft Gelsenkirchen patentierte Variation (Engl. Pat. 8443 [1909]) darin besteht, daß die Gase an abwechselnd aufeinander folgenden Stellen des Rohres ein- und ausgeführt werden.

b) Abkühlung der Lichtbogengase.

Um den Rückzerfall des Stickoxydes beim Verlassen des Lichtbogens zu verhindern, ist man bemüht, die hochoberhitzten Gase möglichst plötzlich abzuschrecken.

A. Gorboff und V. Mitkevitch (D. R. P. 196114, Z. f. Elektroch. 14, 805 [1908], Abb.) lassen den Bogen direkt in einen von außen gekühlten Trichter mit anschließender Kühlschlange hineinschlagen.

J. Moscicki (D. R. P. 198240) läßt seinen rotierenden Bogen unmittelbar vor einem „Bienenkorbkühler“ brennen, in dessen Röhrensystem die Gase sehr rasch gekühlt werden.

Dem gleichen Zweck sollen die Absaugeröhren von A. Grau und F. Russ dienen (Amerik. Pat. 884919 und 884920, Oesterr. Pat. 34776, Engl. Pat. 22201 [1907], Franz. Pat. 383078, Ital. Pat. 91715, D. R. P. 210324, Norw. Pat. 18774 [Spitzer], Z. f. Elektroch. 15, 556 [1909, Abb.]). Die Gase sollen aus der inneren, heißesten, demgemäß stickoxydreichsten Zone der elektrischen Flamme (stehende Lichtsäule) abgesogen und sofort abgeschreckt werden.

M. Plätsch (Verfahren zur Herstellung von Stickoxyden aus Stickstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasen im elektrischen Lichtbogen unter Kühlung der Reaktionsprodukte, D. R. P. 200138) will die Kühlung dadurch herbeiführen, daß staubförmige feste, vorzugsweise Sauerstoff abspaltende Substanzen, wie Superoxyde, als Kühlmittel in den den Lichtbogen verlassenden Gasstrom eingeführt werden. Der Vorteil soll in der hohen Wärmekapazität der festen Stoffe liegen; auch soll der abgespaltene, im naszierenden Zustand befindliche Sauerstoff die Ausbeute an Stickoxyden erhöhen. Vergl. Norw. Pat. 18746 der Gewerkschaft „Else“. Z. f. Elektroch. 15, 556 (1909), Abb.

Eine wirksame Kühlung der heißen Gase aus Lichtbogen oder Flammen durch Vermischung mit kaltem Gas bezweckt das D. R. P. 205774 (Z. f. Elektroch. 15, 376 [1909], Abb.) von Kunheim & Co., Berlin, nach welchem die Reaktionsprodukte durch einen flach sich ausbreitenden, dicht an der Flamme vorbeigeführten Strahl eines gasförmigen oder flüssigen Kühlmittels, dem zur Erhöhung der Wärmekapazität auch staubförmige Partikel beigemischt sein können, angesaugt werden. Die flache Ausbreitung des Kühlmittels kann z. B. dadurch geschehen, daß die Düse die Gestalt eines Schlitzbrenners hat, oder daß zwei Kühlstrahlen schräg gegeneinander gerichtet werden und sich dadurch fächerförmig ausbreiten (Prinzip des Zweilochbrenners).

Die Selbstabkühlung der Gase durch adiabatische Expansion beim Ausströmen aus Düsen behufs Vermeidung des Rückganges von chemischen Umsetzungen bildet den Gegenstand

des D. R. P. 213709 von A. Scherbius (Norw. Pat. 18117). Der gleiche Zweck liegt auch der Konstruktion des Ofens von S. Z. de Ferranti zugrunde (siehe oben).

Ein Verfahren, welches nicht die Erhitzung der Gase mit darauffolgender Abschreckung bezweckt, wird im D. R. P. 193518 von A. Hauck beschrieben (Z. f. Elektroch. 14, 683 [1908]). Nach einer Betrachtungsweise, die der von E. Rasch (Z. f. Elektroch. 13, 669 bis 674 [1907]) angestellten analog ist, wird es als wünschenswert bezeichnet, statt des endothermen Stickoxydes, dessen Verbindungswärme mit Sauerstoff und Wasser bzw. basischen Stoffen unausgenutzt preisgegeben wird, sofort die exotherme Verbindung Salpetersäure aus den Elementen darzustellen. Dies soll dadurch möglich sein, daß man den Lichtbogen unter Wasser brennen läßt und durch die hohlen Elektroden die zu behandelnde Gasmischung, z. B. Luft, einbläst.

D. Helbig hinwiederum (Franz. Pat. 385193, Amerik. Pat. 887326, 887476, Engl. Pat. 27790 von 1907, D. R. P. 189864, Z. f. Elektroch. 13, 246 und 247 [1907], Abb.) verzichtet auf jede Abschreckung und führt in seinem Ofen eine möglichst vollkommene Wärmereneration durch. Der Lichtbogenraum selbst ist mit Magnesia ausgefüttert und kommt auf höchste Weißglut; er wird von der elektrischen Flamme ganz ausgefüllt.

F. Haber und A. Koenig (Engl. Pat. 15490 von 1908, Franz. Pat. 392670, D. R. P. 210166) wollen die Entstehung einer extrem hohen Temperatur in dem elektrisch behandelten Gas vermeiden; sie arbeiten mit starker Kühlung und unter vermindertem Gasdruck, wodurch die Entladung verbreitert wird und den Reaktionsraum möglichst vollständig ausfüllt.

Das D. R. P. 193402 (identisch mit Oesterr. Pat. 27726 und Franz. Pat. 365070) der Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft bezweckt die rasche Abschreckung der hochoerhitzten Gase durch Vermischung mit bereits abgekühltem Reaktionsgemisch, wodurch eine unliebsame Verdünnung der nitrosen Gase vermieden werden soll.

Zur Stabilisierung des Bogens soll nach D. R. P. 187367 (als Anmeldung referiert in Z. f. Elektroch. 13, 281 [1907], Abb.) der Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft eine gekrümmte Platte, also eine Art Schirm, verwendet werden; es wird so der Luftzug zum Bogen geregelt. Auch soll, offenbar durch den entstehenden Luftwirbel, eine besonders rasche Abschreckung der durch den Lichtbogen hochoerhitzten Gaspattie stattfinden.

Die Vorwärmung der Gase vor dem Eintritt in den Lichtbogenofen wird von vielen Erfindern als vorteilhaft bezeichnet. Nach dem

D. R. P. 194326 (Z. f. Elektroch. 14, 685 [1908]) der Westdeutschen Thomasphosphatwerke soll die Luft auf über 1000° (1800 bis 2000°) vorgewärmt werden. Man erhält danach höhere Stickoxydkonzentrationen und bessere Energieausbeuten. Diese Erwärmung soll nach dem D. R. P. 200876 der Westdeutschen Thomasphosphatwerke durch chemische Reaktionen im Gas selbst bewirkt werden, indem der Luft vor der Behandlung mit dem Lichtbogen ein explosives Gemisch (Knallgas, Aether und Luft oder dergl.) beigemischt wird.

c) Elektroden.

Manche Erfinder legen der Elektrodenfrage wenig Bedeutung bei und beschränken sich darauf, die Elektroden zur Erhöhung der Haltbarkeit kühlbar einzurichten. So verwenden Birkeland und Eyde wassergekühlte Kupferrohren als Elektroden. Moscicki, de Ferranti, Hiehle u. a. kühlen ihre Elektroden ebenfalls.

Nun ist aber bekannt, daß ein Lichtbogen unter sonst gleichen Umständen um so stabiler ist, je heißer die Elektroden sind, ja nach der Ionen- bzw. Elektronentheorie der Gasentladungen ist eine weißglühende Kathode die Grundbedingung für das Zustandekommen des „Lichtbogens“ (im engeren Sinne). Besonders geeignet als Elektrodenmaterial wäre also der feuerfesteste Stoff, die Kohle. Leider wird sie in sauerstoffhaltigen Gasen rasch verbrannt. Um trotzdem für die Behandlung von Luft mit elektrischen Flammen Kohleelektroden verwenden zu können, schlägt die Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft vor (D. R. P. 184958), dieselben mit Schutzrohren aus Schamotte oder dergl. zu versehen und durch den Zwischenraum ein chemisch indifferentes Gas, z. B. trockenen Stickstoff oder Wasserstoff, einzublasen (vergl. Z. f. Elektroch. 13, 246 [1907]).

Die Verwendung von Leitern zweiter Klasse, insbesondere feuerfesten Metalloxyden, für Lichtbogenelektroden ist schon früher empfohlen worden (vergl. Rasch, Z. f. Elektroch. 9, 162, 869 [1903]). Auch leichter schmelzbare Oxyde, wie Eisenoxyd, sind sehr gut.

Bei der bekannten Verwendung von Eisenelektroden bildet sich an der Bogenansatzstelle von selbst geschmolzenes Eisenoxyd. Um nun den Lichtbogen zwischen geschmolzenen Metalloxyden brennen zu lassen, die sich auf den metallischen Elektroden bilden, und dabei ein Abtropfen der geschmolzenen Oxydkuppen und eine übermäßige Verdampfung derselben zu verhindern, ordnet die Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft gemäß D. R. P. 196829 (als Anmeldung referiert in Z. f. Elektroch. 13, 246 [1907], Abb.) die Elektroden horizontal an, gibt ihnen eckige Querschnittsform und versieht sie mit Kühlrippen.

Für kurze Lichtbogen ist natürlich das Elektrodenmaterial von Bedeutung, da die Gesamtspannung des Bogens davon abhängt. Für die riesigen Lichtbogen der Technik dagegen, die zu einem Durchmesser von 2 m sich ausbreitenden Flammenscheiben von Birkeland und Eyde oder die 5 m langen Lichtsäulen der Badischen Anilin- und Sodafabrik macht das Spannungsgefälle an den Elektroden nur einen geringen Bruchteil der Gesamtspannung aus. Auch kommt bei den angewendeten hohen Stromstärken, trotz der Elektrodenkühlung, die Ansatzstelle des Bogens stets in hellste Glut.

d) Einige besondere Anwendungen.

Aus der Berichtsperiode sind zu erwähnen:

Das D. R. P. 188750 von A. de Montlaur (Behandlung von Gasen mit elektrischen leuchtenden oder dunklen Entladungen. Darstellung von Ozon, Stickoxyd, Ammoniak usw.); es ist als Anmeldung bereits ausführlich in Z. f. Elektroch. 13, 245 ff. (1907, Abb.) beschrieben.

Tanne und Papenbruch (Franz. Pat. 367440) wollen wie Lovejoy (Amerik. Pat. 829872, 829875 bis 829877, Z. f. Elektroch. 13, 251 bis 253 [1907], Abb.) durch elektrostatische Ladung der Gase eine Erhöhung der Stickoxyd- ausbeute erzielen.

Nach Franz. Pat. 388473 und Engl. Pat. 12220 (1907) der Badischen Anilin- und Sodafabrik (Vorrichtung zur Erzeugung von Hochfrequenzströmen für Darstellung von Ozon usw., Z. f. Elektroch. 14, 774 und 775 [1908], Abb.) wird gegen eine Funkenstrecke mit parallel geschaltetem Schwingungskreis in geeigneter Weise Luft geblasen. Die Frequenz kann bis zu 1 Million Perioden pro Sekunde gebracht werden.

Die Aluminium-Industrie-Gesellschaft Neuhausen nahm Patente (D. R. P. 202400, Oesterr. Pat. 33761, Schweiz. Pat. 39060, Z. f. Elektroch. 14, 266 [1908]; 15, 84 [1909], Abb.) auf eine „elektrische Anlage für Gasreaktionen“. Die Armatur einer großen Wechselstromdynamo ist in mehrere Sektionen geteilt, von denen jede einen besonderen Entladungskreis (mit Lichtbogen usw.) mit Strom versorgt.

D. Helbig (Franz. Pat. 385193) will mittels komprimierter Luft den Bogen zu zwei großen Flammengarben verblasen.

J. H. Bridge (Elektrische Behandlung von Gasen, Engl. Pat. 17768 von 1906, Z. f. Elektroch. 14, 440 [1908], Abb.) konstruierte eine Art Ozonrohr zur Darstellung von Ozon, Stickoxyd und dergl. Zwei konzentrische Zylinder bilden die Elektroden; der innere ist vielfach durchlöchert, und durch diese Löcher strömt die innen eingeführte Luft von allen Seiten in den Entladungsraum. Eine Schmelzsicherung ist so an-

gebracht, daß sie sowohl den Strom unterbricht als auch die Luftzufuhr abstellt.

B) Verarbeitung der nitrosen Gase.

Die nitrosen Gase, wie sie aus dem Lichtbogenofen kommen, sind außerordentlich verdünnt, sie enthalten in der Regel nur 1 bis 2 % Stickoxyd bzw. Stickstoffperoxyd.

Eine direkte Verwendung, z. B. als Bleich- oder Sterilisierungsmittel für Mehl und dergl. wird von einigen Erfindern ins Auge gefaßt (vergl. Z. f. Elektroch. 13, 218 bis 221 [1907], Abb.). Zu diesem Zwecke wird der Lichtbogenapparat so konstruiert, daß er nitrose Gase von stets gleichbleibender Konzentration liefert. Der Bogen niedriger Spannung wird durch eine mechanische Vorrichtung abwechselnd ausgezogen, abgerissen und wieder gezündet. Um zu verhindern, daß sich der Mehlstaub am Lichtbogen entzündet, schließt F. H. Loring (D. R. P. 196113, Z. f. Elektroch. 14, 804 und 805 [1908], Abb.) den Bogen explosionsicher ein.

Zur Herstellung von Salpetersäure werden die nitrosen Gase nach Birkeland und Eyde zunächst durch große Kammern geleitet, wo die vollständige Oxydation des Stickoxydes zu Stickstoffperoxyd stattfindet; dann treten sie in eine Reihe von Rieseltürmen ein und werden nach dem Gegenstromprinzip absorbiert. Die Reaktion

wird dabei von einer zweiten begleitet, bei welcher nach

die entstandene salpetrige Säure wieder zerfällt und Salpetersäure und Stickoxyd liefert¹⁾. Dieser Vorgang findet insbesondere bei höherem Säuregehalt der Lösung statt und verzögert wesentlich die quantitative Absorption der nitrosen Gase. Um die letzten Reste zu absorbieren, verwendet man deshalb ein alkalisches Absorptionsmittel, Kalkmilch, Aetzlauge oder Sodaauslösung, in welchem nur mehr Nitrit, kein Nitrat entsteht.

Läßt man aber die Gase noch heiß (200 bis 300 °) direkt in Absorptionsräume mit alkalischen Substanzen eintreten, so liefern sie quantitativ Nitrite, verhalten sich also wie ein Gemisch von NO und NO₂. Diese Methode der Darstellung reiner Nitrite aus nitrosen Gasen bildet den Gegenstand des D. R. P. 188188 der Badischen Anilin- und Sodafabrik (auch Franz. Pat. 363643, Oesterr. Pat. 33230, Z. f. Elektroch. 13, 284 [1907]).

Auch das Amerik. Pat. 879705 von C. N. Riiber (Aktieselskabet det Norske Kvaestof-

¹⁾ Ueber die Einwirkung von nitrosen Gasen und Sauerstoff auf Wasser siehe F. Foerster und M. Koch (Zeitschr. f. angew. Chemie 21, 2161 bis 2172 [1908]).

kompani) verfolgt denselben Zweck, indem danach die noch nicht völlig oxydierten Gase mit alkalischen Absorptionsmitteln in Reaktion gebracht werden sollen.

Um aus nitrosen Gasen reine Salpetersäure in handelsfähiger Konzentration darzustellen, wird den Gasen nach D. R. P. 196112 der Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft (Z. f. Elektroch. 14, 774 [1908]) gerade so viel Wasser bzw. Wasserdampf zugesetzt, daß sich erst unterhalb 100° die Säure flüssig abscheidet; man läßt demnach die Reaktion der nitrosen Gase mit Wasser im Gasraum stattfinden. Die erhaltene Säure soll praktisch frei von gelösten Stickstoffoxyden sein.

A. A. Naville, C. E. und Ph. A. Guye (Franz. Pat. 385569, Engl. Pat. 6155 von 1908) wollen die wässrige Absorption dadurch verbessern, daß sie zwischen die Absorptionsapparate Trocken- und Oxydationsräume einschalten. Letzteres ist schon im Norw. Pat. 14885 von E. Collet und der Aktieselskabet det Norske Kvaestofkompagni beschrieben. Die Angabe, daß die Trocknung der nitrosen Gase vor der Wiederoxydierung der NO-Reste vorteilhaft sein soll, erscheint höchst fraglich.

In analoger Weise (mehrstufig, mit zwischen-geschalteten Oxydationskammern für die un-

absorbierten NO-Reste) soll auch nach dem Franz. Pat. 385605 von Naville, Guye und Guye die bekannte Absorption der nitrosen Gase in konzentrierter Schwefelsäure erfolgen. Die Gase sollen eine bestimmte Menge Wasserdampf enthalten, damit die Schwefelsäure nach dem Austreiben der Salpetersäure wieder auf die anfängliche Konzentration kommt.

Die Elektrochemischen Werke G. m. b. H., Berlin bzw. Bitterfeld, wollen nach D. R. P. 199561 und Franz. Pat. 388281 durch starke Kühlung aus den verdünnten nitrosen Gasen Stickstoffperoxyd zur Kondensation bringen; der entstandene N_2O_4 -Nebel wird durch Zentrifugieren dem Gasgemisch entzogen. Wird vorher dem Gas eine geringe Menge Wasserdampf beigemischt, so erhält man beim Ausschleudern direkt starke Salpetersäure.

Um den Rahmen dieses Referates nicht zu weit zu überschreiten, soll hier davon Abstand genommen werden, noch über die neueren Patente zur Konzentration der erhaltenen Salpetersäure, zur Umsetzung von Nitraten in Nitrite (bzw. umgekehrt), zur Gewinnung von Salpetersäure aus Kalksalpeter usw. zu berichten; auch stehen diese Verfahren nur in mittelbarem Zusammenhang mit dem Problem der Aktivierung des Luftstickstoffes.

(Eingegangen; 9. Oktober.)

PATENTLITERATUR.

AUSZÜGE AUS DEUTSCHEN PATENTSCHRIFTEN.

Norddeutsche Affinerie, Akt.-Ges. Verfahren zur elektrolytischen Scheidung von Rohgold und Goldlegierungen. D. R. P. 207555 vom 22. 9. 08. Bei der Scheidung silberreichen Goldes durch Elektrolyse in mit Salzsäure oder Chloriden im Ueberschuß versetzter Goldchloridlösung nach dem in der deutschen Patentschrift 90276 oder 90511 beschriebenen Verfahren wird, sobald der Silbergehalt des Rohmaterials 6% übersteigt, eine sich periodisch wiederholende mechanische Beseitigung des die Anode bedeckenden Chlorsilbers erforderlich. Unterbleibt diese, so bewirkt die durch die Bedeckung mit einer nichtleitenden Schicht hervorgerufene Verkleinerung der metallischen Oberfläche dasselbe, was auch bei weniger silberreichem Gold bei Ueberschreitung einer gewissen Grenze der Stromdichte eintritt: es entweicht gasförmiges Chlor. Dieser Zustand tritt begreiflicherweise um so eher ein, je höher die angewandte Stromdichte und je höher der Silbergehalt der Anoden ist. Die Verarbeitung eines großen Teiles der aus den Minen hervorgehenden Rohgoldsorten ist aus diesem Grunde an die Einhaltung einer wesentlich kleineren Stromdichte gebunden, als sie bei der Scheidung silberarmer Goldsorten anwendbar ist. Es erhöhen sich also die Kosten der elektrolytischen Goldscheideung für solches silberreiches Rohgold erstens durch vermehrte Arbeitslöhne für regelmäßige Entfernung des Chlorsilbers, und zweitens durch den größeren Aufwand an Zeit und Zinsen. Es gelingt nun, die Chlorentwicklung vollständig zu verhindern und infolgedessen auch ein sehr silberreiches Gold auf elektrolytischem Wege mit geringerem Aufwand

an Arbeitslohn, Zeit und Zinsen, als es bei dem bekannten Verfahren möglich ist, zu scheiden, wenn man an Stelle des Gleichstromes einen asymmetrischen Wechselstrom anwendet. Man erzeugt solche Ströme entweder durch Kommutierung eines Gleichstromes in kleinen und ungleichen Zeitabständen, von z. B. abwechselnd $\frac{1}{60}$ und $\frac{1}{50}$ Sekunden, oder man legt an das elektrolytische Bad gleichzeitig einen Gleichstrom und einen Wechselstrom, beide parallel geschaltet. Empfehlenswerter und einfacher ist jedoch die Hintereinanderschaltung einer Gleichstrom- und einer Wechselstromquelle. Solange dabei die maximale Wechselstromstärke J_w geringer als die Gleichstromstärke i_g , d. h. also die effektive Wechselstromstärke i_w kleiner als $0,707 i_g$ ist, entsteht dabei immer nur ein Gleichstrom von periodisch veränderlicher Stärke. Auch diese schwachen Wechselströme bewirken zwar eine geringe Depolarisation der Anode, doch ist der in der Praxis anzustrebende Erfolg einer vollständigen Verhinderung der Chlorentwicklung nur durch Anwendung höherer Wechselstromstärken zu erzielen. In diesem Falle erhält man also asymmetrische Wechselströme. Die Kurve der Stromstärken solcher Ströme hat genau die Gestalt einer reinen Wechselstromkurve, die aber nicht um den Nullwert, sondern um den Wert des Gleichstromes als Nulllinie schwankt. Der elektrochemische Effekt solcher Ströme ist bei der Anwendung auf die Goldscheideung praktisch gleich dem Effekt des Gleichstromes allein, d. h. das anodisch gelöste und katho-