also die Lungesche Ansicht acceptieren. In Kalilauge gelöstes Nitrat wird durch Stickoxyd nicht verändert. Nun kann ja bei Schwefelsäure einerseits die Reaktion, die ich angegeben habe, stattfinden, anderseits eine sekundäre Reaktion nebenher laufen. Das wäre ja möglich.

Geheimrat Nernst-Berlin: Wenn sonst nicht das Wort gewünscht wird, möchte ich mir noch eine Anfrage erlauben bezüglich der Verbindung N_2O_3 . Es wäre ja eine ausserordentlich interessante Hypothese, dass doch bei hohen Temperaturen merkliche oder gar sehr erhebliche Mengen von N_2O_3 vorhanden sein müssen und sogar unmittelbar nach der Abkühlung, wenn die Gase den Lichtbogen rasch verlassen, müsste doch, wenn ich den Vortragenden richtig ver-

standen habe, eine erhebliche Menge N_2O_3 vorhanden sein.

Professor Le Blanc-Karlsruhe: Nein, das wäre nicht nötig! Wenn wir aus dem Lichtbogen herausgehen, haben wir hauptsächlich NO , noch nicht viel NO_2 , letzteres bildet sich in steigendem Maasse bei der Berührung mit Luft, und NO und NO_2 reagiert dann immer zu N_2O_3 .

Geheimrat Nernst-Berlin: Es soll also N_2O_3 nur in kleinen Mengen eine intermediäre Existenz führen?

Professor Le Blanc-Karlsruhe: Jawohl, nur in kleinen Mengen.

Herr Professor Jos. Klaudy-Wien:

DIE FRAGE DER TECHNISCHEN ÜBERFÜHRUNG NITROSER GASE IN SALPETERSÄURE ODER SALPETERSAURE SALZE.

Die bisherigen Erfahrungen mit grossen Anlagen zur Erzeugung nitroser Luft (durch Einfrierenlassen des Stickoxydgleichgewichtes bei hohen Temperaturen) ergaben meiner Kenntnis nach im regelmässigen Betriebe 27 g NO pro 1 cbm Luft (d. i. bei Zimmertemperatur¹⁾ 21,6 Liter NO), derart, dass also etwa die Konzentrationsstufe erreicht werden kann, welche der Temperatur von 2600° im Gleichgewichte entspricht. Ausser der Temperaturnutzung, welche zunächst die Gaskonzentration bestimmt, kommt technisch die Ausnutzung der elektrischen Energie²⁾ in Frage. Beide sind maassgebend für die Ausbeute. Man erhält heute bereits 438,06 kg NO_2 , bezw. 228,6 cbm NO_2 (20°/1 Atm.), entsprechend 600 kg HNO_3 , mit jedem Kilowattjahr³⁾. Wir wollen für die Folge den technisch erreichten Erfolg festlegen, durch die Annahme 20prozentiger nitroser Luft und einer Ausbeute von 600 kg HNO_3 ⁴⁾ pro Kilowattjahr. Wir wollen aber der Vollständigkeit halber bemerken, dass es im kleinen bereits gelungen sein soll, fünfprozentige nitrose Luft und eine Ausbeute von 900 kg HNO_3 ⁵⁾ pro Kilowattjahr zu erzielen, und dass es daher möglich ist, dass dieser Erfolg in Zukunft auch im grossen erreicht werden wird.

Noch mehr im grossen zu erreichen, erscheint nach dem vorliegenden Verfahren aussichtslos.

Der Preis eines Wasserkraft-Kilowattjahres (1,36 PS.-Jahre) erscheint am geringsten für einzelne Orte Norwegens mit rund 20 Mk. zu rechnen. Für grosse Wasserkräfte der Schweiz oder Oesterreichs u. s. w. wird der Preis der doppelte sein, für den Niagarafall der vierfache. Kleinere Wasserkräfte in Oesterreich werden nach dem sechsfachen Preise bezahlt. Zu kleine Wasserkräfte kommen ausser Frage. Ein Brennstoffkilowattjahr stellt sich ebenso ungleich. Wo grosse Mengen von Gicht- oder Generatorgasen abfallen, wird der Preis auf jenen der grossen Wasserkräfte Norwegens sinken oder noch darunter, für die Generatorgas oder Mineralölmotoren ($\frac{2}{3}$ Pfg. pro Pferdekraftstunde) erreicht er die vierfache Höhe, und grosse Maschinenanlagen werden mit sehr billigen Kohlen manchmal auf den sechsfachen, zumeist aber auf den zwölffachen Preis kommen (2 Pfg. pro Pferdekraftstunde).

Es stellen sich sonach die Erzeugungskosten mit der billigsten Kraft (Norwegens) pro 1 kg aktivierten Stickstoff in der Form von NO_2 auf 0,15 Mk., gegenüber heutigen Marktpreisen billigster Art beim Grosskonsum in den handelsüblichen Formen von 1,15 Mk. bei Chilisalpeter (19 Mk. pro 100 kg), von 1,70 Mk. bei Salpetersäure von 36° B. (20 Mk. pro 100 kg) und von 1,91 Mk. bei Salpetersäure von 48° B. (40 Mk. pro 100 kg).

Die naheliegendste Verwertung der nitrosen Luft ist die zu direkten chemischen Wirkungen des Stickstoffperoxydes. Hier steht im Vordergrund die Frage des Salpetersatzes für Bleikammersysteme. In gut geleiteten Schwefelsäurefabriken verbraucht man

1) 1 Mol bei 1 Atm. 24 Liter.

2) Bezw. der Wärme.

3) 8760 Kilowattstunden.

4) 133,3 kg aktivierter Stickstoff.

5) 200 kg aktivierter Stickstoff.

0,7 kg NaNO_3 pro 100 kg H_2SO_4 , d. i. umgerechnet 378,8 g NO_2 , bzw. 197,6 Liter NO_2 bei 20°/1 Atm. Diese Menge wäre in rund 10 cbm nitroser Luft von 2 Vol/Proz. NO_2 enthalten. Der Kammerraum, welcher in normalen Betrieben der täglichen Produktion von 100 kg H_2SO_4 (32,65 kg S) oder 128,2 kg Schwefelsäure von 60° B. entspricht, beträgt 39,18 cbm (1,2 cbm pro 1 kg S), also rund 40 cbm. Bei direkter Zuleitung der nitrosen, 20prozentigen Luft in die Kammern, würde demnach eine Verdünnung von 4:5 eintreten, welche Kiesröstgase (von normal 7 bis 8% SO_2) nicht ohne wesentliche Betriebsstörung vertragen, indem die Konzentration auf 5,6 bis 6,4% SO_2 sinken würde. Wenn es gelänge, fünfprozentige nitrose Luft zu erhalten, dann liesse sich diese direkt in die Kammer führen. Die Verdünnung dadurch zu umgehen, dass man die den Kiesbrennern zuzuführende Luft nitrosiert, ist unmöglich, weil sich die Stickoxyde zweifellos vollständig zersetzen werden. Der weitere Weg, die Röstgase hinter den Kiesbrennern, vor dem Gloverturn zu nitrosieren, dürfte auch ungangbar sein, jedenfalls ist er nicht wissenschaftlich hinreichend studiert. Es bleibt sonach zur Zeit nur der Weg der Absorption des Peroxydes durch Schwefelsäure und die Einführung der erzeugten Nitrose in Kochtrommeln oder dem Gloverturn. Praktisch käme eine Absorptionssäure von 60° B. in Betracht, welche erfahrungsgemäss mit 41 g NO_2 pro Liter belastet werden könnte (2,4% NO_2 oder 8% HNO_3 [36° B.]). Beim obigen Salpeterverbrauch von 0,7 kg (378,8 g NO_2) würden demnach für 128,2 kg erzeugte Schwefelsäure, 9,24 Liter oder 15,8 kg Absorptionssäure von 60° B. erforderlich sein (Verhältnis 8,1:1). Diese Menge Nitrose einzuführen, bietet kein Bedenken. Die Absorption im Turm ist ohne Zweifel leicht vollständig zu machen, da dies mit den heutigen Kammeraustrittsgasen gelingt, trotzdem sie wesentlich verdünnter sind. Der freistehend zu bauende Gay-Lussacturm kann mehr als achtmal kleiner sein als der des Systems. Die Mehrarbeit des Gloverturms spielt keine Rolle. Ein Bedenken kann die schwierige Dosierung der notwendigen Salpeterzufuhr erregen, weil die Nitrose einen schwankenden Gehalt an Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure besitzen kann. Diesem Uebelstande ist durch Vorratsreservoirs und durch eine analytische Kontrolle der Nitrose leicht zu begegnen.

Uebrigens will man durch direkte Behandlung von nitrosen Dämpfen mit SO_2 und H_2O kristallisierte oder konzentriert gelöste Nitrosulfonsäure als Handelsprodukte erzeugen, bzw. daraus auch konzentrierte reine Säuren gewinnen. B. T. Halvorsen (Norweg. Pat. Nr. 15021) und Dr. Birger & F. Halvorsen (Norweg. Pat. Nr. 14830). Was die ökonomische Seite der

Frage betrifft, so scheint heute schon mancher Orten ein Vorteil zu errechnen sein, und in der Zukunft wird der Zwang der Salpeterbeschaffung in anderer Art mitsprechen, wenn die Bleikammern bis dahin den Kontakttürmen noch nicht gewichen sein werden. Für eine grosse Kammeranlage von 10000 cbm, bzw. von 250 Meterzentnern täglicher Produktion von H_2SO_4 , berechnet sich ein täglicher Salpeterverbrauch von 175 kg im Werte von 33,25 Mk. Dagegen kosten die nitrosen Gase (es kommt fast nur der Kraftpreis in Frage) bei billigster Kraft (20 Mk. pro Kilowatt-Jahr) 4,37 Mk. Dieser Preis kommt wohl kaum zur Geltung. Aber selbst bei dem vierfachen Preise, wie ihn Gas- oder Oelmotoren liefern, betragen die Kosten nur 17,48 Mk., und es ergibt sich noch eine tägliche Ersparnis von 15,77 Mk. (4731 Mk. jährlich). Zu erwähnen ist ferner, dass die heutige Salpetersäuredestillation inklusive des Verdienstes durch Salpetersäureverkauf ja verschwinden soll, wenn sich das vorliegende Verfahren vervollkommenet. Wenn man eine Ersparnis nicht anspricht, kann man, wie leicht ersichtlich, die achtfachen Kraftkosten, d. i. 160 Mk., noch in Anwendung bringen. Zu diesem Preise wird sich aber vieler Orten die Kraft gewinnen lassen.

Andere direkte Verwendungen nitroser Luft sind praktisch bis heute unwichtig. Es lassen sich wohl Nitrosoverbindungen erzeugen, nicht aber wertvolle Nitrokörper. Für Oxydationswirkungen (vielleicht auch Desinfektionen) könnten nitrose Gase benutzt werden, indes kontinuierlich nur bei Zuführung von reinem Sauerstoff. Bei der Stickoxydregeneration durch Luftzufuhr verdünnen sich die Abgase fortschreitend und werden schliesslich nur mit Belästigung der Umgebung entlassen werden können.

Wir kommen nunmehr zur Verarbeitung auf Handelsprodukte. Praktisch stellt sich die Düngerfrage in den Vordergrund, dieser folgt die Frage der Salpetersäureerzeugung. Für Deutschland stehen die Konsumverhältnisse ungefähr im Verhältnis 4:1.

Die deutsche Landwirtschaft konsumierte 400000 Tonnen, die chemische Industrie 100000 Tonnen Salpeter jährlich. Deutschland verbraucht fast die Hälfte der Chilisalpetereinfuhr Europas. Um die deutsche Salpeterproduktion zu decken, müssten bei dem heutigen Stande der Luftverbrennungstechnik rund 1 $\frac{1}{8}$ Millionen PS. arbeiten. Wollte man den Natronsalpeter, den allein die deutsche Bodenkultur heute verbraucht, als solchen decken, so wären jährlich hierzu 25000 Waggons Soda erforderlich. Es müsste sich also die deutsche Sodaproduktion annähernd verdoppeln, um diesem Bedarfe zu genügen. An den Ersatz des Natronsalpeters als solchen ist

also schon aus diesem Grunde praktisch nicht zu denken.

Allen Weiterverarbeitungen steht hindernd die Verdünnung der nitrosen Luft entgegen. Es könnte daher der Gedanke einer billigen Gaskonzentration auftauchen. Naheliegend ist die Absorption durch Schwefelsäure, die Zersetzung der Nitrose durch Wasser und die Wiederkonzentration der Schwefelsäure. Dazu wird sich eine 60° B. starke Säure eignen, welche auf 50° B. verdünnt wird. Für 100 kg HNO_3 , entsprechend 73,01 kg = 38,1 cbm NO_2 , im Werte von 3 Mk. an Kraftkosten (bei 20 Mk. pro Kilowatt-Jahr) würden 30,42 Meterzentner Schwefelsäure von 60° B. erforderlich sein. Pro 1 Meterzentner solcher Säure stellen sich die Eindampfkosten auf 20 Pfg. (50 bis 60° B.). Die Eindampfkosten betragen also 6,09 Mk. Die Herstellung konzentrierter Stickoxyde auf diesem Wege verdreifacht also bei der Kraft von 20 Mk. die Gestehungskosten des Gases. Ob in gewissen Fällen trotzdem diese Konzentration empfehlenswert sein wird, sei dahingestellt. Sicher ist, dass alle Absorptionen in Flüssigkeiten rascher und zu höheren Konzentrationsstufen verlaufen werden.

Sieht man von einer Anreicherung der Stickoxyde ab, so müssen alle Absorptionsapparate wesentlich grösser gemacht werden, bzw. es müssen die gewonnenen Lösungen, wiederholt durch diese Apparate zirkulieren, bis sie genügend konzentriert sind.

Die Weiterverarbeitung der nitrosen Luft erfolgt zweifelsohne im Sinne der Gleichung

am günstigsten. Leider ist diese Reaktion bisher nicht erfüllbar, sie scheint nur im Dampfzustande als Gleichgewicht zu bestehen, da feuchte nitrose Luft beim Absorbieren durch Wasser relativ weniger HNO_2 ergibt und ist auch eine Begünstigung derselben durch Katalysatoren in der Wärme wegen des Zerfalls des NO_2 in $NO + O$ nicht zu erwarten. Die Reaktion scheitert an der hygroskopischen Beschaffenheit der Salpetersäure. Erfüllbar ist hingegen die Reaktion mit grösseren, je nach dem Druck etwas schwankenden Wassermengen. Bei 1 Atm. würde die Reaktion ungefähr nach folgender Gleichung verlaufen:

Es bildet sich dann in der Gasphase im Maximum eine wasserhaltige Säure von 63,63% HNO_3 , welche nach der Kondensation 40,6° B. hat.

Praktisch wird diese Reaktion erfüllt in den sogenannten Plattentürmen von Lunge und Rohrmann mit Hilfe von Wasserdampf, indes wird die Maximalkonzentration von 40 bis 41° B. (1,38 bis 1,4) nur durch wiederholtes Aufpumpen in relativ grossen Türmen tatsächlich erreicht,

wenn die nitrosen Gase nicht sehr verdünnt sind, und was hier noch nicht genügend sichergestellt ist, stets konstant in der Konzentration bleiben, d. h. nur mässige Betriebsschwankungen eintreten. Das Billigste ist offenbar die Absorption der nitrosen Dämpfe durch flüssiges Wasser. Jedoch treten hier auch noch andere Reaktionen auf. Zunächst zersetzt sich

in eine äquimolekulare Mischung von Salpetersäure und salpetriger Säure, in verdünnter Lösung.

Sodann kann auch hier die Konzentration der Säuremischung nicht weiter erfolgen als bis zu ungefähr derselben Grenze wie bei Plattentürmen, praktisch zumeist nur bis auf 50% HNO_3 (1,315 = 34,6° B.). Beim Versuche der weiteren Konzentration durch Zuleitung von NO_2 vermehrt sich der Salpetersäuregehalt auf Kosten der salpetrigen Säure, und es entweicht NO . Diese Erscheinung wurde vielfach als ein Gleichgewicht

gedeutet, welches bei steigender Konzentration nach rechts begünstigt wird, jedoch hat man keine übereinstimmenden Werte der Gleichgewichtskonstanten erzielt. Ich vermute, dass im gegebenen Falle das Peroxyd nur auf das freie Wasser zu wirken vermag, welches nicht als ein Salpetersäurehydrat gebunden ist und sonach, wenn dieses Wasser verbraucht ist, das NO_2H zu NO_3H oxydiert, während es sich zu NO reduziert.

Der Vorgang ist vielleicht reversibel, indem konzentrierte Salpetersäure unter Umständen NO oxydiert¹⁾. Praktisch kommen schliesslich beide Erklärungen auf dasselbe hinaus und bei der Konzentration durch Verdampfung kommt gewiss die erste Reaktion vor.

Man erhält eine 50- bis 60prozentige Salpetersäure durch fortgesetztes Einleiten von NO_2 in Wasser, während NO entweicht, welches sich, solange Sauerstoff im Ueberschuss ist, zu NO_2 zurückoxydiert, um in den nachfolgenden Absorptionsstellen die gleiche Reaktion im Wasser zu wiederholen. Im Laufe der Gasströmung durch den Turm wird der überschüssige Sauerstoff verbraucht und es bleibt schliesslich nur mehr ein Gasgemisch $NO + NO_2$ zur Reaktion. Dieses verhält sich dann wie N_2O_3 und gibt nur salpetrige Säure²⁾ in verdünnter Lösung. Jede Verdünnung der Stickoxyde mit Gasen, die nicht Sauerstoff enthalten, führt natürlich früher zu reinem HNO_2 . Umgekehrt wirkt die

1) Erdmann, Anorg. Chemie 1898, 194.

2) VI. Int. Kong. f. angew. Chemie, G. Lunge, 1906.

Erhöhung der Sauerstoff-Konzentration und die Ozonisierung.

Die verdünnten Säuren in den letzten Türmen müssen statt Wasser in den ersten Türmen zur Verwendung gelangen. Unvermeidlich werden wohl auch am Ende des Absorptionssystems Kalkmilchabsorber sein¹⁾, sonst kann man dünne Gase durch Wasser nicht erschöpfen.

Durch die genannten Verfahren erzielt man vermutlich in den ersten Türmen gegen sechzigprozentige, salpetrigsäurearme Salpetersäure, in den weiteren schwächere und salpetrigsäurereichere. Der Durchschnitt der überhaupt als fertig zu betrachtenden Säure dürfte 50prozentig sein und etwas salpetrige Säure enthalten, wogegen das Blasen mit Luft einigen Erfolg verspricht. Künstliche Oxydationsmittel, wie Ozon u. s. w. sind noch zu teuer.

Es tritt nunmehr die Frage nach der Konzentration schwacher Säure auf. Die Destillations- und Rektifikationsversuche können nur einen beschränkten Erfolg ergeben, denn die Salpetersäure gibt mit Wasser ein Maximumgemisch bei 68⁰/₁₀₀ ($1,412 = 42,15^{\circ}\text{B.}$) von 120⁰ Siedepunkt bei 1 Atm., welches einen minimalen Dampfdruck besitzt. Beim Sieden jeder verdünnten Salpetersäure entweichen solche Dampf-mischungen, dass sich der Gehalt der rückständigen Säure der Zusammensetzung des Maximumgemisches nähert. Es können sonach aus einem Gemische mit einem Maximumsiedepunkte höchstens eine Substanz und das Maximumgemisch abgeschieden werden, niemals aber die reinen beiden Komponenten. Im Falle der verdünnten Salpetersäure ist also die höchste zu erreichende Konzentration jene des Maximumgemisches von 42,15⁰ B.

Zu bemerken wäre, dass selbst ein Luftstrom aus stärkeren Säuren Salpetersäureüberschuss und aus schwächeren einen Wasserüberschuss wegnimmt, bis das Maximumgemisch für diesen Fall (64⁰/₁₀₀ $\text{HNO}_3 = 1,39 = 40,7^{\circ}\text{B.}$) erreicht ist.

Dieses Verhalten der Salpetersäure legt die Idee nahe, ob es nicht zweckmässig wäre, mit heissem Wasser zu absorbieren. Das heisse Wasser könnte bei der Kühlung im elektrischen Ofen erzeugt werden. Die Wasserabsorption würde sich in diesem Falle der Plattenturmreaktion nähern und der HNO_2 -Gehalt würde verringert werden. Ebenso wäre die vorherige Gasbefeuchtung etwa durch Wasserstaub zu erwägen.

Die Salpetersäure kommt heute in zwei handelsüblichen Konzentrationen vor, und zwar 36 bis 42⁰ B. als Scheidewasser mit 52,8 bis 67,5⁰/₁₀₀ HNO_3 zum Grosspreise von 20 Mk.

und 48⁰ B. mit 86 bis 94⁰/₁₀₀ HNO_3 zum Grosspreise von 40 Mk. Verdünntere Säuren sind kaum verkäuflich, bezw. transportfähig.

Die verdünntere Säure von 36 bis 42⁰ B. wird etwa 40⁰/₁₀₀ des deutschen Konsums decken (10⁰/₁₀₀ für Schwefelsäure, der Rest namentlich für die Metallindustrie). An diese wird hinsichtlich des Nitritgehaltes wohl keine Forderung gestellt, und diesen Bedarf könnte die Luftverbrennungsindustrie wohl leicht decken.

Die konzentrierte Säure dient wesentlich zur Herstellung organischer Nitroprodukte (Sprengstoffe, Farbstoffe u. s. w.), wiewohl zu diesem Zwecke auch schwächere mit verwendet wird. Von dieser wird verlangt, dass sie höchstens 1⁰/₁₀₀ NO_2 enthält. Der Bedarf in Deutschland kann auf 60⁰/₁₀₀ des Konsums an Salpetersäure überhaupt geschätzt werden, also auf 60000 Tonnen jährlich.

Um aus verdünnter Salpetersäure unmittelbar 48grädige zu erhalten, bleibt wohl kein Weg als die Anwendung wasserentziehender Mittel. Es wäre an die konzentrierte Schwefelsäure zu denken oder an die Polysulfate im Sinne der Patente von Dr. Uebel (D. R.-P. Nr. 106962 und 127647). Handelte es sich etwa um die Herstellung von 100 kg HNO_3 aus 50prozentiger Säure (Wert der Rohgase bei 20 Mk. Kraftpreis 3 Mk.), so wären dazu 500 kg H_2SO_4 von 62⁰ B. erforderlich, welche sich auf 54⁰ B. durch das Wasser der 50prozentigen Salpetersäure verdünnen. Die Verdünnung bis auf 50⁰ B. wäre nicht empfehlenswert, da eine Schwefelsäure von 50⁰ B. bereits 125 mm Dampfdruck bei 95⁰ C. hat, gegenüber einem Dampfdrucke von 72 mm bei 54⁰ B. und schliesslich bei 54⁰ B. auch keine nitrosen Verbindungen mehr in der Wärme verbleiben. Die Verdampfungswärme der HNO_3 entspricht für 100 kg = 11508 Cal = 1½ kg Kohle. Bei 50prozentiger Wärmeausnutzung wäre der Kohlenverbrauch 3 kg entsprechend 3,6 Pfg. (pro 100 kg Kohle 1,20 Mk.). Die Verdampfungskosten von 100 kg H_2SO_4 von 62 bis 54⁰ B. betragen pro 100 kg 25 Pfg. Pro 600 kg demnach 1,50 Mk. Die Siedegrenzen der Schwefelsäuren sind 163 bis 218⁰ C. Die Verdampfung der Salpetersäure dürfte bei 100⁰ C. erfolgen. Dann ist nach Volney eine zwölfprozentige Dissociation in $2\text{NO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ zu erwarten, doch können die Gase wieder verwertet werden. Wenn die Schwefelsäureverluste auf 1⁰/₁₀₀ geschätzt werden, also auf 16½ Pfg. (100 kg H_2SO_4 62⁰ B., 3,30 Mk.), so ergeben sich inklusive dem Materialwert der nitrosen Luft Gesamtkosten von 4,70 Mk. bei einem Grossverkaufspreis von 40 Mk. Es ist aber noch nicht klar gelegt, ob dieser Prozess ohne Anstand durchführbar ist; bezw. ob alle Salpetersäure herauszubekommen ist. Grosse Schwierig-

1) O. N. Witt, Lab. Eröffng., 25. November 1905.

keiten bereitet der Transport der Salpetersäure und namentlich der untersagte Seetransport.

Es wäre weiters der indirekte Weg zu erwägen, konzentrierte Salpetersäure aus, mit Hilfe von verdünnten Säuren künstlich erzeugten Nitraten (etwa des Magnesiums) und Schwefelsäure zu gewinnen. Diesbezüglich kommt der Gestehungspreis der Nitate gegenüber den heutigen Salpeterpreisen in Frage. Das Calciumnitrat ist wegen der Gipsbildung und wegen des Molekulargewichtes des Calciums gegenüber dem Magnesium unvorteilhaft. Andererseits würde das abfallende Magnesiumsulfat Abwasserschwierigkeiten bereiten und beide Erdalkalisulfate würden als unschmelzbar nicht ohne Öffnung der Rorte aus derselben zu entnehmen sein.

Schliesslich sei das wirtschaftlich wichtigste Produkt besprochen, der Dungsalpeter. Bei einem Grossmarktpreis von 19 Mk. pro 100 kg Chilisalpeter kommt ein Kilogramm Stickstoff auf 1,15 Mk., während selbst nur zweiprozentige nitrose Luft in äquivalenter Menge für die Kraft-einheit von 20 Mk. pro Kilowattjahr bloss 0,15 Mk. kostet. Es können also erhebliche Arbeitskosten gedeckt werden, besonders wenn man zur billigsten Base greift, dem Kalk. Wesentlich störend wirkte die Nitritfrage. Indes sind Lepel und andere der Anschauung, dass derselben die gemeinte grosse Bedeutung nicht zukommt.

Zu dieser Fabrikation wird man am zweckmässigsten die Karbonate mit den verdünnten Säuren behandeln und zur Verminderung des Nitritgehaltes, die Laugen mit stärkerer und reinerer Salpetersäure nachbehandeln. Die entweichenden Stickoxyde kehren in den Prozess zurück. Das Luftblasen neutraler Laugen dürfte wenig erfolgreich sein.

Die Eindampfkosten dürften je nach den Kohlenpreisen mit 1 bis 1,80 Mk. pro Kubikmeter berechnet werden und sind unbedeutend.

Pro 1 kg *N* betragen sie rund 1 Pfg. Die erforderliche Soda würde 0,42 Mk. kosten (100 kg zu 11 Mk.). Der Kalkstein samt gebranntem Kalk für basisches Nitrat 0,15 Mk., der Magnesit 0,30 Mk. Demnach würde sich 1 kg Dungstickstoff beim Kraftpreise von 20 Mk., abgesehen von den kleinen Betriebsspesen, den Löhnen und der Generalregie, in Form von künstlichem Natronsalpeter auf 0,635 Mk., von basischem Kalksalpeter auf 0,36 Mk. und von Magnesiaalpeter auf 0,51 Mk. stellen.

Bei halbwegs grösseren Kraftkosten und Regieauslagen sind die Gewinne klein, allerdings handelt es sich um enorme Absatzmengen.

Dem Calciumnitrat haftet die unangenehme Eigenschaft der Hygroskopicität an, welche vor allem eine feste Verpackung fordert und den Sacktransport ausschliesst. Ueberdies stellen sich der Einführung des Produktes bei den Landwirten Schwierigkeiten entgegen. Die letzteren dürften sich im Notfalle zweifellos beheben, da es schliesslich auch angehen muss, die Nitate dem Boden gelöst zuzuführen. Die Bestrebungen gehen nun dahin, diese Beschaffenheit zu beheben. In dieser Richtung soll sich ein basisches Nitrat gut bewährt haben.

Aus diesem flüchtigen Bilde kann die Rentabilitätsmöglichkeit der neuen Industrie, selbst heute schon, geschweige in der Zukunft ersehen werden. Ob sie auch praktisch so günstig eintritt, hängt noch von so manchen Umständen ab, so von der Lage der Fabrik, den Transportbedingungen und vor allem davon, ob die Energie wirklich so billig kommt, wie sie oft kalkuliert wird, oder gerader heraus, ob bei den sehr billigen Preisen die nie vermeidlichen Reparaturen und Stillstände, sowie die Fehlprodukte richtig mit eingeschätzt sind. Ich meine — nein! Dagegen wollen wir aber nicht vergessen, dass wir die entsprechenden technischen Fortschritte sicher erwarten dürfen.

Diskussion.

Professor Dr. Biltz-Clausthal: Das Problem der Ueberführung nitroser Gase in hochkonzentrierte Salpetersäure liegt vielleicht ähnlich, wie das der unmittelbaren Bildung konzentrierter Schwefelsäure aus Schwefeldioxyd, zu dessen Lösung der Weg über das Schwefelsäureanhydrid eingeschlagen ist, und es scheint mir deshalb nicht ganz ausgeschlossen, auch hier zunächst die Synthese des Stickstoffpentoxyds vorzunehmen. Bei den Kontaktverfahren hat man bekanntlich zwischen den Gebieten schlechter Ausbeute und schlechter Reaktionsgeschwindigkeit zu balancieren. Bei dem Stickstoffpentoxyd liegt die Zersetzungstemperatur, also das Gebiet schlechter Ausbeute, sehr niedrig. Man müsste also, um gute Ausbeute und Reaktionsgeschwindigkeit

zu vereinigen, vielleicht auch hier einen katalytischen Prozess bei sehr niedriger Temperatur benutzen.

Ich möchte mir die Frage erlauben, ob einem der Herren Vortragenden Näheres über derartige Synthesen des Stickstoffpentoxyds bekannt ist.

Professor Foerster-Dresden: Wenn ich auch die letztgestellte Frage nicht unmittelbar beantworten kann, so könnten vielleicht nach dieser Richtung die Ergebnisse einiger im vorigen Winter im hiesigen Laboratorium von Herrn Dr. Grolée angestellten Versuche einen kleinen Hinweis geben.

Wir haben uns die Frage vorgelegt, ob nicht auch ein Gemenge von Stickstoffdioxyd, Sauer-

stoff und Wasserdampf zur Reaktion zu bekommen ist, wenn man den Wasserdampf in kleinem Ueberschuss anwendet. Es ist aber dann nicht möglich, diese Stoffe anders zur Reaktion zu bringen, als dass etwa 66prozentige Salpetersäure, also etwa die Säure vom kleinsten Dampfdruck dabei sich niederschlägt.

Wenn man aber den Sauerstoff ozonisiert, so kann man folgende schöne Erscheinung beobachten. Wo das Ozon in die mit wenig Wasserdampf erfüllte NO_2 -Atmosphäre hineintritt, hellt sie sich sofort auf, und es schlägt sich Salpetersäure in Nebeln nieder. Die stärkste Säure, die wir auf diese Weise gewonnen haben, war vom spezifischen Gewicht 1,47, also über 80prozentig. Dies gibt wohl eine Andeutung nach der Richtung, dass die Reaktion zwischen Wasserdampf, Stickstoffdioxid und Sauerstoff durch dessen Ozonisierung beträchtlich begünstigt wird. Die Versuche werden in diesem Jahre in unserem Laboratorium weiter fortgesetzt werden.

Professor Warburg-Berlin: Der Herr Vorredner sprach von der Anwendung des Ozons zur Vervollständigung der Absorption nitroser Gase. Ist dies bekannt, so lohnt es sich nicht, davon zu sprechen. Andernfalls könnte ich darüber etwas mitteilen.

Professor Klaudy-Wien: Ich sprach davon, dass die Idee naheliegend sei, die Nitrite mit Ozon zu oxydieren, dass aber alle Rechnungen, die man anstellt, ergeben, dass die Anwendung des Ozons im grossen, auf Basis jener Preise, wie sie von Siemens & Halske angegeben wurden, zu teuer ist. Wenn es gelingt, billiges Ozon zu erhalten, dann dürfte es für den genannten Zweck in Frage kommen.

Professor Warburg-Berlin: Also ist es vielleicht nicht überflüssig, davon zu sprechen.

Ich kann also mitteilen, dass nitrose Gase in Gegenwart von Ozon sehr leicht von verdünnter Lauge, die etwa 2 g Natron im Liter enthält, absorbiert werden. In der Tat wurden bei Versuchen von Herrn Dr. Leithäuser und mir die durch die stille Entladung in Luft neben dem Ozon gebildeten nitrosen Gase in einer Vorlage mit der Lauge vollständig absorbiert; in einer zweiten gleichen Vorlage wurde kein Stickstoff mehr gefunden.

Dass aber das Ozon hierzu nötig ist, ergibt sich sehr hübsch auf folgende Weise. Es ist möglich, die stille Entladung in atmosphärischer Luft so zu leiten, dass gar kein Ozon, sondern nur nitrose Gase gebildet werden; das geschieht durch Beimengung einer Spur von N_2O_4 . Wenn man diese Gase durch die verdünnte Lauge durchleitet, dann findet man, dass sie keineswegs vollständig absorbiert werden.

Wenn man aber jetzt Ozon beimischt, dann wird die Absorption eine vollständige.

Kollege Nernst macht mich darauf aufmerksam, dass das vielleicht ein technisches Interesse haben könnte. Natürlich ist das eine andere Frage, über die ich hier nicht urteilen kann.

Geheimrat Nernst-Berlin: Wenn ich hierauf gleich etwas bemerken darf, so glaube ich, dass vor allem durch diese Beobachtung von Herrn Warburg eine sehr bequeme analytische Methode zur Bestimmung der nitrosen Gase gegeben ist; denn mengt man vorher Ozon bei, so hat man ein ausserordentlich bequemes Absorptionsmittel in Gestalt verdünnter Lauge. Im übrigen bestätigen die Beobachtungen von Herrn Warburg vollständig die Beobachtungen, auf die ich Herrn Luther aufmerksam gemacht habe, dass sonst tatsächlich verdünnte Laugen nur langsam auf die nitrosen Gase einwirken.

Privatdozent Dr. Helbig-Rom: Infolge einer Untersuchung, die ich vor zwei Jahren veröffentlichte, hat sich herausgestellt, dass N_2O_4 sowohl in flüssiger als in Gasform von Ozon augenblicklich glatt aufoxydiert wird, und zwar zu N_2O_5 . Die Oxydation geht sogar so rasch und so bequem von statten, dass man darin eine sehr bequeme Darstellungsweise von festem kristallinischen N_2O_5 als Vorlesungsversuch vorführen kann. Infolgedessen spielt das Ozon nicht eine katalytische Rolle, wie es soeben den Anschein gehabt hat, sondern eine direkt aufoxydierende Rolle und das Wasser, welches zugleich anwesend ist, hat nur die Rolle, das entstandene N_2O_5 zu lösen und infolgedessen die Salpetersäure zu bilden.

Geheimrat Nernst-Berlin: Ja, ich glaube, die Meinung war auch, dass die Nitrate oxydiert werden.

Geheimrat Warburg-Berlin: Ja, das war die Meinung; nicht eine katalytische Wirkung.

Dr. Leithäuser-Berlin: Wie langsam die Absorption des N_2O_4 in Wasser oder auch in verdünnter Jodkalilösung erfolgt, kann man sehr leicht bei dem Versuch sehen, den Herr Warburg eben beschrieben hat. Wenn das Gas, welches aus dem Entladungsapparat kommt, durch Jodkali geleitet wird, welches sich in vier aufeinander folgenden Waschflaschen befindet, so tritt, wenn Ozon dabei ist, Jodabscheidung nur in der ersten Vorlage ein, wenn kein Ozon zugegen ist, scheidet sich auch in der vierten Vorlage Jod ab, zum Beweis, wie schwer die Absorption des N_2O_4 vor sich geht.

Geheimrat Nernst-Berlin: Ich darf vielleicht darauf hinweisen, dass durch diese interessanten Mitteilungen über Ozon auch die Frage des Herrn Biltz wenigstens teilweise eine Beantwortung gefunden hat.

N_2O_4 lässt sich durch Ozon oxydieren zu N_2O_5 . Aber ob das durch gewöhnlichen Sauerstoff durch Katalysierung möglich ist, scheint mir eine offene Frage zu sein. Es wird sich betreffs dessen um die Existenzfähigkeit des N_2O_5 handeln.

Dr. Russ-Wien: Ich wollte nur bemerken, dass nach Versuchen, die ich im Winter angestellt habe, die Oxydation von Kaliumnitritlösungen, zu Nitrat durch Ozon, nicht aber durch Sauerstoff allein, quantitativ gelingt. Auch wird salpetrige Säure durch Ozon in Salpetersäure übergeführt.

Geheimrat Nernst-Berlin: Sind die Versuche veröffentlicht?

Dr. Russ-Wien: Nein.

Professor Haber-Karlsruhe: Ich weiss nicht, ob ich den Herrn Vortragenden recht verstanden habe, denn ich konnte von meinem Platze aus seinen Worten nur schwer folgen. Ich glaube, er sagte, dass man mit 5% nitrosen Dämpfen zu einer Ausbeute von 900 kg pro Kilowattstunde gekommen sei. Nach meiner Kenntnis erlauben verschiedene Verfahren, Konzentrationen von 5% zu erreichen. Die Ausbeute von 900 kg pro Kilowattjahr habe ich bei genauerem Nachfragen nicht bestätigen hören. Ich möchte nun den Herrn Vortragenden fragen, ob er für technische Ausbeuten von 900 kg HNO_3 pro Kilowattjahr noch andere Quellen

als den Vortrag von Sigfrid Edström vor dem internationalen elektrotechnischen Kongresse in St. Louis 1904 besitzt. Ich habe diese Edströmschen Angaben über die von Birkeland und Eyde im Betriebe erzielten Ergebnisse seiner Zeit für verlässlich gehalten und sie deswegen in mein Buch über die Thermodynamik technischer Gasreaktionen übernommen. Ich bin aber inzwischen belehrt worden, dass das Verfahren von Birkeland und Eyde tatsächlich über 600 kg HNO_3 pro Kilowattjahr im Betriebe nicht hinausführt.

Professor Klaudy-Wien: Ich habe darauf zu erwidern, dass ich die Bedenken gegen die Zahl von 900 kg teilte und ich glaube, die Herren werden auch bemerkt haben, dass ich in keinem Falle von dieser Zahl irgend welchen Gebrauch gemacht habe. Ich glaubte nur sagen zu müssen, dass Versuche im kleinen diese Resultate ergeben haben sollen und bin dazu gekommen, anzunehmen, dass solche Versuche tatsächlich gelungen sind, weil einerseits Herr Dr. Brode und andererseits Herr Professor Haber, wie er selbst bestätigte, in ihren Veröffentlichungen von ähnlichen Ergebnissen sprachen. Durch die Aufklärungen erledigt sich der Zweifel.

Vorsitzender: Ich glaube, verehrte Anwesende, wir sind bereits in die Generaldebatte hineingekommen, und ich darf betonen, dass es nunmehr freistehen würde, über den gesamten Gegenstand noch irgendwelche Bemerkungen zu machen.

Herr Dr. Erlwein-Berlin:

ÜBER DARSTELLUNG VON KALKSTICKSTOFF.

Meine Herren! Wenn ich jetzt zum Schluss der Vormittagssitzung das Wort ergreife, so ist es, wie ich hervorheben möchte, nicht meine Absicht, Ihnen an Stelle des Herrn Professor Frank einen längeren eingehenden Vortrag über Kalkstickstoff zu halten.

Als ich am gestrigen Empfangsabend von den Herren Professor Wagner und Professor Foerster hörte, dass Professor Frank in letzter Stunde wegen Krankheit seinen Vortrag über Kalkstickstoff abgesagt hat, erwähnte ich ganz beiläufig, ich hätte einige Diapositive zu diesem Vortrag mitgebracht. Die genannten Herren baten mich nun, diese Diapositive als Lichtbilder in der heutigen Sitzung mit kurzen Erläuterungen zu demonstrieren. Ich habe mich dazu bereit erklärt und komme diesem Wunsch mit der gütigen Erlaubnis des Herrn Professor Nernst gern nach. Angesichts der sehr vorgerückten Zeit werde ich mich bei den Erläuterungen der Lichtbilder, welche die Apparatur zur Herstellung von Kalkstickstoff, sowie

Ammoniak aus Kalkstickstoff zeigen, sehr kurz fassen. Meine Herren! Ich kann bei Ihnen die Kenntnis der chemischen Reaktionen, die bei der Einwirkung von Kalkstickstoff auf Carbid, also bei der Herstellung von Kalkstickstoff stattfinden, als bekannt voraussetzen. Ich erwähne hier nur kurz, dass Frank und Caro gefunden haben, dass die Carbide der alkalischen Erden beim Erhitzen Stickstoff aufnehmen. Es entsteht dabei beim Baryumcarbid ein Gemenge von Baryumcyanid und Baryumcyanamid, beim Calciumcarbid dagegen nur reines Calciumcyanamid ohne jede Spur von Cyanid. Die technische Verfolgung der letzteren Reaktion durch die Cyanidgesellschaft führte zu dem Resultat, dass beim Azotieren von Calciumcarbid ein vollständig cyanidfreies Cyanamid erhalten werden und daher daran gedacht werden konnte, dass Calciumcyanamid nicht nur als Ausgangsmaterial für Cyankalium- und Blutlaugensalzherstellung zu benutzen, sondern es auch als Düngemittel als Ersatz von Chilisalpeter