XIII. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie

vom 21. bis 24. Mai in Dresden.

Vorträge.

I. Sitzung am Montag, den 21. Mai, vormittags 9 Uhr, in der Aula
der Technischen Hochschule.

Herr Prof. Dr. F. Foerster-Dresden:

WAS BEDEUTET „AKTIVIERUNG VON STICKSTOFF“?

Um den Begriff der durch die folgenden Vorträge zu behandelnden Aktivierung des Stickstoffes zu erläutern, bitte ich, einige Erscheinungen aus der Chemie des Stickstoffes vorführen zu dürfen.

Aus dem chemischen Grundstoffe Stickstoff bestehen etwa 79 von 100 Raumteilen der uns umgebenden Luft, das Uebrige derselben wird fast ganz vom freien Sauerstoff erfüllt. Diese beiden Gase unserer Luft stehen hinsichtlich ihrer chemischen Wirksamkeit in gewissem Gegensatze zueinander. Der Sauerstoff verbindet sich mit grösster Leichtigkeit mit allen möglichen Stoffen, der dabei eintretende Vorgang der Verbrennung erfolgt oft mit solcher Heftigkeit, dass er grosse Mengen Wärme und Licht liefert. Der Stickstoff dagegen ist durch ausserordentliche Trägheit bei chemischen Umsetzungen ausgezeichnet und bleibt gewöhnlich unverändert zurück, wenn der Sauerstoff der Luft an irgend einer chemischen Wechselwirkung teilgenommen hat. Entzündet man z. B. ein Stückchen Phosphor (Versuch) und bringt durch Ueberstülpen einer Glocke darüber eine mit Wasser abgesperrte Menge Luft, so erlischt infolge des Verbrauchs des Sauerstoffes sehr bald die Verbrennung des Phosphors, und vier Fünftel der ursprünglich vorhandenen Luftmenge, ihr Stickstoffgehalt, bleiben übrig.

Es könnte hiernach scheinen, als ob der Stickstoff sich mit dem Sauerstoff gar nicht zu verbinden vermöchte, da irgend eines der gewöhnlichen brennbaren, also den Sauerstoff leicht bindenden Gase, wie Wasserstoff oder Kohlenoxyd, im Gemisch mit Sauerstoff unter den Bedingungen unseres Versuches durch brennenden Phosphor zur heftigsten, unter Explosion vor sich gehenden Verbrennung veranlasst worden wäre.

Und doch kennen wir nicht nur eine, sondern eine ganze Anzahl Verbindungen des Stickstoffes mit dem Sauerstoff, unter denen die Salpetersäure, eine Verbindung aus dem sauerstoffreichsten Stickstoffoxyde und Wasser, das grösste Inter-

esse beansprucht. Man gewinnt sie aus ihren uns von der Natur gelieferten Salzen, dem salpetersauren Kali, dem Salpeter, und dem salpetersauren Natron, welches letzteres in gewaltigen Lagern an der nördlichen chilenischen Küste vorkommt und daher im Handel den Namen Chilesalpeter führt. Die Salpetersäure dient in der Technik besonders zur Herstellung von Sprengstoffen wie Nitroglycerin, Schiessbaumwolle, Pikrinsäure; sie spielt bei der Gewinnung des Anilins und ähnlicher für die Farbenindustrie wichtiger Stoffe eine bedeutende Rolle, ihre Salze gehören zu den wichtigsten mineralischen Düngemitteln der Landwirtschaft.

Die Salpetersäure und ihre Salze, zumal solche mit den gewöhnlichen Schwermetallen, sind durch geringe Beständigkeit bei höherer Temperatur ausgezeichnet. So zerfällt salpetersaures Blei (Versuch) unter Abgabe eines Teiles seines Sauerstoffes und eines braunen Gases, welches also ein sauerstoffärmeres Stickstoffoxyd als das der Salpetersäure zu Grunde liegende ist und als Stickstoffdioxid oder Untersalpetersäure bezeichnet wird. Erhitzt man dieses Gas (Versuch) etwa auf Rotglut, so verliert es fast ganz seine braune Farbe, indem es aufs neue Sauerstoff abgibt und in farbloses Stickoxyd übergeht. Sobald aber das Gemenge dieses auch z. B. durch Einwirkung von Kupfer auf Salpetersäure (Versuch) zu gewinnenden Gases mit Luft auf niedere Temperatur zurückgelangt, verbinden sich beide wieder zu braunem Stickstoffdioxid, welches seinerseits aber weiteren Sauerstoff nicht mehr unmittelbar bindet, um zu dem in der Salpetersäure vorhandenen sauerstoffreichsten Stickstoffoxyd zurückzukehren. Nimmt man aber hierbei Wasser zu Hilfe (Versuch), so verschwindet alsbald das braune Gas und gibt mit beigemischem Sauerstoff eine wässrige Lösung von Salpetersäure.

So also kann ein beliebiger Kreislauf von der Salpetersäure zum Stickoxyd und wieder zurück durchgeführt werden. Andererseits ergibt

sich, dass, wenn Stickstoff durch Sauerstoff verbrannt werden könnte, dabei nur das bei hoher Temperatur beständige Stickoxyd entstehen kann, aus welchem dann aber die sauerstoffreicheren Stickstoffsauerstoffverbindungen unschwer herzustellen sind.

Dass die unmittelbare Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff in der Luft tatsächlich möglich ist, lehrte Altmeister Bunsen; er zeigte, dass, wenn Explosionen in der Luft verlaufen, dann stets auch gewisse Mengen von Stickstoffoxyden sich bilden. Explosionen sind chemische Vorgänge, welche vorübergehend sehr hohe Temperaturen erzeugen. Es kommt also nur darauf an, die erforderliche sehr hohe Temperatur zu erlangen, um den Luftstickstoff zur Verbrennung mit dem Luftsauerstoff zu veranlassen. Man sagt dann, dass der Stickstoff durch so hohe Temperatur chemisch aktiv gemacht, aktiviert wird.

Einen anderen hierzu führenden, aber bequemeren Weg als den der Explosionen hatten schon ums Jahr 1780 Cavendish und Priestley entdeckt, als sie elektrische Funken durch eine abgeschlossene Menge Luft schlagen liessen und fanden, dass dabei nicht unbeträchtliche Mengen von Stickstoffsauerstoffverbindungen, also in letzter Linie von Salpetersäure, zu erhalten sind.

Heute, wo man starke elektrische Entladungen leicht hervorbringen kann, ist es nicht schwer, durch solche die Luft so hoch zu erhitzen, dass ihr Stickstoff mit dem Sauerstoff unter Flammenbildung verbrennt. Mit Hilfe von etwa 150 Volt Gleichstrom, von welchen durch einen vorgeschalteten Lampenwiderstand etwa 60 bis 70 Volt an zwei kräftige Eisendrähte geführt und mit etwa 2 Ampère entladen werden, ist dies gut zu erreichen (Versuch), und es erscheinen die sich abkühlenden Gase braun gefärbt durch reichliche Mengen von Stickstoffdioxyd, welche mit der überschüssig vorhandenen Luft nur in Wasser geleitet zu werden brauchen, um Salpetersäure — wenigstens in wässriger Lösung — zu geben.

Diese Flamme des verbrennenden Stickstoffs besitzt die Besonderheit gegenüber den uns gewöhnlich bekannten Flammen, dass sie nicht wie diese Wärme erzeugt, welche zur Entflammung immer neuer Mengen des brennbaren Gasegemisches führt, sondern dass sie Wärme verbraucht und deshalb erlöschen müsste, wenn sie nicht durch fortwährende Zufuhr elektrischer Energie immer aufs neue entzündet würde. Andernfalls hätte schon der erste Blitzschlag, welcher die irdische Atmosphäre traf, diese entzündet und durch Bildung grosser Mengen von Salpetersäure die Lebensentwicklung auf der Erde verhindern müssen.

Die elektrische Entladung macht also den Stickstoff gegen Sauerstoff aktiv, dadurch, dass sie das Gemisch beider Gase auf der erforderlichen, sehr hohen Temperatur hält.

Es gibt nun aber auch noch andere, zum Teil lange bekannte Wege, den Stickstoff der Luft zu chemischer Wechselwirkung zu zwingen. Gewisse feste Grundstoffe vermögen nämlich den Stickstoff zu binden, ohne dass dazu so hohe Temperaturen, wie für seine Vereinigung mit dem Sauerstoff, notwendig sind. Bor, Titan, Magnesium, Calcium und manche anderen Grundstoffe vermögen zum Teil schon bei Rotglut, zum Teil erst bei Weissglut sich mit Stickstoff zu vereinigen, zu sogenannten Nitriden. Diese Nitride, von denen das des Magnesiums besonders leicht zu erhalten ist (Versuch), haben die wichtige Eigenheit, dass sie unter dem Einflusse des Wassers ihren Stickstoffgehalt in Gestalt einer Stickstoff-Wasserstoffverbindung, des Ammoniaks, abgeben (Versuch) und dadurch Ausgangsstoffe für diese zweite, neben den salpetersauren Salzen wichtigste Quelle von Stickstoffverbindungen bilden. Solange freilich Stoffe, welche so teuer herzustellen sind, wie die genannten, allein für solche Rolle bekannt waren, hatte diese Art der Stickstoffaktivierung noch kein technisches Interesse. Erst als durch die Untersuchungen Adolf Franks und seiner Mitarbeiter nachgewiesen wurde, dass das aus Kalk und Kohle im elektrischen Ofen darzustellende Calciumkarbid ebenfalls Stickstoff in reichlichen Mengen bei Temperaturen von 1000° zu binden vermag, und dass der dabei entstehende Kalkstickstoff wie jene Nitride unter dem Einflusse des Wassers Ammoniak liefert, wurde auch dieser Weg der Aktivierung des Stickstoffs technisch sehr beachtenswert.

Beide eben besprochenen Wege führen durch unmittelbare oder mittelbare Anwendung der elektrischen Energie zum Ziele; die für die Stickstoffverbrennung erforderlichen besonderen Bedingungen sind durch physikalisch-chemische Untersuchungen klargelegt — Grund genug, dass die Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie diesen Vorgängen ihr besonderes Interesse entgegenbringt.

Dieses ist in um so höherem Grade berechtigt, als die Beschaffung von Stickstoffverbindungen gleichbedeutend ist mit der Offenhaltung einer der wichtigsten Quellen für das ganze organische Leben. Sieht man ab von der in verhältnismässig geringem Umfange vor sich gehenden Bindung freien Luftstickstoffs durch gewisse Schmetterlingsblütler, so nehmen die Pflanzen für ihren Aufbau anorganische Stick-

stoffverbindungen, und zwar salpetersaure Salze, aus dem Boden auf und stellen aus diesen durch ihre Vegetation mannigfache organische, also kohlenstoffhaltige Stickstoffverbindungen dar, vollziehen eine chemische Synthese, welche in der Erzeugung von Eiweiss gipfelt. Diese von der Pflanze aufgebauten Stickstoffverbindungen sind die Quelle für den Stickstoffverbrauch des tierischen Lebensprozesses. Dessen Ausscheidungsstoffe enthalten wieder einfachere Stickstoffverbindungen, welche gleich dem Stickstoffgehalt der abgestorbenen Pflanzen und Tiere durch die Vorgänge der Fäulnis Ammoniak bilden. In dieser Gestalt gelangen die Stickstoffverbindungen in den Boden zurück; hier wird durch gewisse, den Bakterien zugehörige, kleinste Lebewesen das Ammoniak mit Hilfe der im Boden vorhandenen Luft wieder zu salpetersauren Salzen oxydiert, welche zu neuem Pflanzenleben die Quelle bilden.

Dieser Kreislauf des Stickstoffs vollzieht sich unausgesetzt. Je mehr aber durch das Anwachsen grosser Städte aus hygienischen Gründen gewaltige Mengen menschlicher und tierischer Ausscheidungsstoffe den Flüssen zugeführt werden und hier zum mindesten hoch verdünnte Nitratlösungen geben, bzw. in erheblichem Maasse ihren Stickstoffgehalt in Gestalt freien Stickstoffes verlieren, und je mehr das Anwachsen der Bevölkerung in den Kulturländern zu immer mehr gesteigerter Bewirtschaftung von deren Boden zwingt, um so mehr muss dem Boden künstlich Stickstoff in Gestalt von salpetersauren Salzen oder von Ammoniak, zweckmässig von schwefelsaurem Ammoniak, zugeführt werden. Deshalb führen alle Kulturländer grosse Mengen von Chilesalpeter ein, und ist das schwefelsaure Ammoniak ein wichtiges Nebenprodukt der in unseren Gasanstalten und Kokereien betriebenen trockenen Destillation der Steinkohle.

Vorsitzender: Hochverehrter Herr Kollege! Die Versammlung hat Ihnen schon den lebhaften Dank für das schöne Gastgeschenk, das Sie uns durch Ihren Experimentalvortrag dargeboten haben, zum Ausdruck gebracht. Ich möchte mich diesem Danke noch ausdrücklich anschliessen.

Diskussion.

An Chilesalpeter wurden insgesamt verbraucht¹⁾:

1900	1,3 Mill. Tonnen,
1905	1,5 " "
von denen Europa 1,12, Deutschland etwa 0,5 Mill. Tonnen einfuhrte.	

In Europa verteilt sich der Verbrauch an Chilesalpeter etwa folgendermaassen:

Für Düngung von Getreide,	
Kartoffeln, Futterpflanzen .	600 000 Tonnen,
Für Zuckerrübenbau	320 000 " "
Für die chemische Industrie .	200 000 " "
	1 120 000 Tonnen.

Die europäische Landwirtschaft zahlt für die von ihr verbrauchten 920 000 Tonnen Chilesalpeter 184 Mill. Mk., dabei 27 Mill. Mk. für den vom Salpetersyndikat vor einiger Zeit diktierten Preisaufschlag.

An schwefelsaurem Ammoniak war die Gesamterzeugung 1900 493 000 Tonnen, davon 150 000 Tonnen in Deutschland.

Bedenkt man, dass die Menge Stickstoff, welche Deutschland im Jahr 1900 in Gestalt von Chilesalpeter und schwefelsaurem Ammoniak verbrauchte, nicht grösser ist, als die über 1,4 Hektar unserer Erdoberfläche befindliche Menge an Luftstickstoff, und dass ferner unsere derzeitige wichtigste Quelle von Stickstoffverbindungen, die südamerikanischen Salpeterlager, nach übereinstimmender Meinung der Geologen in etwa 30 Jahren erschöpft sein werden, und die in der Sahara oder in Kalifornien aufgefunden Lager sich bisher als von geringer Bedeutung erwiesen haben, so übersieht man auch die grosse wirtschaftliche Tragweite der Aufgabe, den Luftstickstoff zu aktivieren.

1) Vergl. hierzu den Bericht des deutschen Generalkonsulats in Valparaiso, Chem. Ind. 1906, 227, 252, und A. Frank, Vortrag auf dem VI. Internationalen Kongress für angewandte Chemie in Rom 1906, Z. f. angew. Chemie 19, 835 (1906).

Herr Prof. Dr. W. Nernst-Berlin:

GLEICHGEWICHT UND REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT BEIM STICKOXYD.

Im nachfolgenden seien die wichtigsten Ergebnisse kurz zusammengestellt (die ausführliche Mitteilung findet sich in der Zeitschr. f. anorg. Chemie 49, 213 u. 229 [1906]), die bei der Untersuchung der Bildung und des Zerfalls von Stick-

oxyd bei hohen Temperaturen gefunden wurden. Zusammenfassend sei vorausgeschickt, dass sich die Reaktion

durchaus den Gesetzen der chemischen Thermo-