

Natronverfahren die Inkrusten, Harze und zum Teil die Lignine.

Ein weiterer Übelstand liegt in der mangelhaften Verwertung der Ablaugen. Diese enthalten fast die Hälfte der organischen Stoffe des verarbeiteten Holzes, außerdem tragen die anderen Bestandteile sehr zur Verunreinigung der Flüsse bei, ein Übelstand, der besonders Sulfitcellulosefabriken oft den Betrieb unmöglich macht. Andere Verwendungsmöglichkeiten wurden daher ins Auge gefaßt, ich nenne Düngemittel, Staubbindemittel, Verwendung als Mittel gegen die Maul- und Klauenseuche (!), Kittmittel für Briquets u. a. m.; aber diese haben ebenfalls den Anforderungen nicht genügt. Die idealste Verwertung der kohlenhydratreichen Stoffe wäre als Futtermittel. Jedoch auch diese Vorschläge waren verschiedener Gründe wegen gescheitert.

Da die Behandlung des Holzes mit Säuren und Alkalien für sich allein zu keinem wirklich befriedigenden Ergebnis führte, lag es nahe, als Aufschließungsmittel sowohl verdünnte Säure als auch verdünnte Alkalien anzuwenden; und zwar wurden Sodalösung und Salzsäure einerseits und Ammoniak und Schwefelsäure andererseits benutzt. Beim Arbeiten mit 3—5proz. Ammoniak wurde als Säure 1,5—2proz. Schwefelsäure gewählt. Als Überdruck beim Dämpfen erwiesen sich 2—3 at bei 4—6 stündiger Arbeitsdauer als geeignet. Auf diese Weise wurde aus Coniferenholz 30—45 % Cellulose gewonnen, eine große Menge, wenn man bedenkt, daß Coniferenholz 3—5 % Harz, 18—24 % Hemicellulosen und 20—26 % Lignine enthält.

Um die Verwertungsmöglichkeit der abfallenden Laugen als Futtermittel zu prüfen, wurden sie zur Sirupdicke eingedampft und mit Trockentrebern (25—30 Teile Treber auf 100 Teile Extrakt) zum Aufsaugen zusammengebracht. Eine Analyse des so erhaltenen Futtermittels gab beispielsweise folgende Zusammensetzung: Protein 18,75 %; Fett 3,68 %; Zucker 7,67 %; stickstofffreie Extraktstoffe 44,86 %; Rohfaser 13,36 %; Asche 11,72 %. Von Kaninchen, Ziegen und Schweinen wurde das Futter gern gefressen.

Bei weiteren Versuchen wurde gefunden, daß der Säuregehalt niedriger sein kann als oben angegeben; ferner läßt sich bei Anwendung von Ammoniak das gelöste Harz für sich abscheiden. Verdünnte Säuren und kürzere Dämpfzeit liefern mehr Zucker als konzentriertere Säuren und längere Dämpfzeit.

Ebenso wie Tannenholz, das heute fast ausschließlich zur Celluloseherstellung verwendet wird, läßt sich nach der neuen Arbeitsweise auch Kiefernholz, Buchenholz, Eichenholz, Jute, Neuseeländer Flachs usw. zu Cellulose verarbeiten.

Das neue Verfahren besteht zusammenfassend also in folgendem: Das zerkleinerte Holz wird mit der vier- bis fünffachen Menge 3—5proz. Ammoniak etwa 5—6 Stunden bei einem Überdruck von 2—3 at gedämpft, die Lauge abgepreßt und behufs Wiedergewinnung von Ammoniak und Verwertung der Inkrusten (Harz und Gerbsäure vor

allem) weiter verarbeitet. In derselben Weise wird jetzt der Rückstand der Ammoniakdampfung mit verdünnter (0,4—0,6proz.) Schwefelsäure zusammengebracht, wobei dann die Hemicellulosen in Zucker übergeführt werden. Die Schwefelsäure neutralisiert man nachher mit Kalk, dampft ein und entfernt den entstehenden Gips aus der sirupartigen Ablauge, die man direkt oder mit Trockenfuttermitteln zusammen zur Fütterung verwendet.

Nach dieser Behandlungsweise hat man neben der reinen Cellulose nur noch Lignine, die sich durch Bleichflüssigkeiten beseitigen lassen. Diese Abwässer kann man unbedenklich in die Flüsse lassen; sie wirken nicht mehr verunreinigend.

Wenn man bedenkt, daß heute täglich 1 120 000 Kilogramm als Futtermittel verwendbare Ablaugen (von 2 Millionen Kilogramm Abfällen überhaupt), die einen Wert von täglich 120 000—130 000 Mark darstellen, unbenutzt in die Flüsse geleitet werden, so darf man wohl an der Einträglichkeit dieses Verfahrens nicht zweifeln. Bedenkt man andererseits noch, daß mit diesem Verfahren jedes Holz verarbeitet werden kann, man eine bedeutend reinere Cellulose erhält und vor allem der Belästigungen wegen Verunreinigung der Flüsse entgehen ist, so wird man die hervorragende Bedeutung dieser Methode leicht einsehen und sie besonders dort zur Anwendung bringen, wo eine zu starke Flußverunreinigung das Bestehen einer Cellulosefabrik von vornherein verhindert.

Nitride und Ammoniaksynthese.

Unter den neuen Synthesen des Ammoniaks haben eine ganze Reihe von Arbeiten allgemeines Interesse erregt. Hierzu gehören vor allem die *Synthese des Ammoniaks* aus den *Elementen* nach *F. Haber* und der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* und die Gewinnung des Ammoniaks aus *Kalkstickstoff*, der selbst als Zwischenprodukt aus Stickstoff und Calciumcarbid nach dem Verfahren von *Frank & Caro* entsteht. Diese beiden Verfahren werden auch bereits in großen Anlagen industriell ausgeführt. Das gleiche dürfte in einer nahen Zukunft auch für ein Verfahren zutreffen, dessen Ausgangspunkt die Herstellung eines Nitrids bildet. Industriell ist dieses Verfahren unter dem Namen *Serpek-verfahren* bereits seit einiger Zeit in den Vordergrund des Interesses getreten, und über die Grundzüge dieses Prozesses ist vor einiger Zeit auch in dieser Zeitschrift (Heft 34, Seite 808 und 809) von *Marshall* in seinem Aufsatz über die Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffs berichtet worden.

O. Serpek hat nun auf dem Naturforschertag in Wien vor kurzem in seinem Vortrage „Über die anorganischen Synthesen des Ammoniaks“ auch allgemein über die Bedeutung der Nitride für die Lösung des Stickstoffproblems gesprochen. Es erscheint nicht ohne Interesse, an der Hand seiner Ausführungen die Entwicklung jener Prozesse zu verfolgen, welche auf der Fähigkeit verschiedener Elemente, Stickstoff zu bilden, beruhen.

Eines der ersten Nitride, mit dem man sich in der Absicht großindustrieller Herstellung beschäftigte, ist das Bornitrid BN. Bereits 1879 erhielt *Basset* ein englisches Patent auf die Herstellung dieses Nitrids durch Erhitzen von mit Borsäure getränkter Kohle in Gegen-

wart von Stickstoff. Die späteren Patente, welche auf die Gewinnung von Bornitriden genommen worden sind, sollen nach den neueren Angaben von *Stähler* und *Elbert* nur sehr ungünstige Ausbeuten liefern. *Stähler* und *Elbert* haben bei ihren eigenen Versuchen ein Gemisch von Borsäure und Kohle in Gegenwart von Stickstoff bei heller Rotglut und unter erhöhtem Druck erhitzt. Schon im Jahre 1890 hatte *Hempel* diesen Weg beschritten und bei einer Erhitzungsdauer von 16 Minuten und 66 Atmosphären nur eine mäßige Ausbeute von 3,2 % Borstickstoff erhalten. Durch Erhöhung der Temperatur weit über Rotglut bis auf 1600° und Erhöhung des Stickstoffdruckes auf 50 bis 70 Atmosphären gelang es *Stähler* und *Elbert* Ausbeuten von 82 bis 85,5 Prozent zu erhalten. Der gewonnene Borstickstoff kann durch Wasserdampf in Ammoniak und Borsäure zerlegt werden, während durch Behandeln mit Säuren neben Borsäure das betreffende Ammoniaksalz erhalten wird. Es erscheint jedoch zweifelhaft, ob diese Methode sich für die Technik überhaupt eignet, da die Schwierigkeiten beim Arbeiten mit so hohen Temperaturen von über 1500° unter Drucken von 50 Atmosphären und mehr zurzeit kaum überwindlich erscheinen.

Auch die Verbindungen des Stickstoffs mit *Silicium* sind vielfach studiert worden. Metallisches *Silicium* verbindet sich mit Stickstoff bei 1250 bis 1300°. Für den Großbetrieb weit besser geeignet scheint aber das *Ferrosilicium* zu sein, das bei Temperaturen von 1000° leicht Stickstoff absorbiert. Für die Ammoniaksynthese kommt diese Verbindung jedoch aus dem Grunde kaum in Frage, weil die Zerlegung dieser Nitride durch Wasser erst bei höherer Temperatur, selbst in Gegenwart von Alkali sich sehr langsam und unvollständig vollzieht und das Alkali, welches sich mit der Kieselsäure verbindet, verloren geht. Zu einer fabrikmäßigen Darstellung des Ammoniaks auf dem Wege über die Stickstoffverbindungen des *Siliciums* ist es daher noch nicht gekommen.

Eine Zeitlang setzte man auch große Hoffnungen auf die Nitride des Titans. *Bosch* und *Mittasch*, zwei Chemiker der *Badischen Anilin- und Sodafabrik*, haben sich sehr eingehend mit der Herstellung von *Titanstickstoffverbindungen* und ihrer Verwendung zur Ammoniakfabrikation beschäftigt. Nach dem D.R.P. Nr. 203 750 dieser Firma setzt man zu einem Gemisch von Titansäure und Kohle Alkalisalze zu und erreicht infolge dieses Zusatzes, daß bereits bei 1200° die Bindung des Stickstoffs durch das Titan erfolgt. Eine ganze Reihe von Patenten befaßt sich ferner mit der Umwandlung der Nitride des Titans in Cyanide und Cyanamide durch Verschmelzen des Titanitrids oder des Cyanstickstofftitans mit Oxyden, Carbonaten, Sulfaten oder anderen Salzen in Gegenwart von Kohlenstoff. Andere Patente behandeln die Ausarbeitung der Nitride und des Cyanstickstofftitans auf Ammoniak, aber aus allen diesen Patenten geht hervor, daß die Ammoniakherstellung auf diesem Wege mit sehr großen Schwierigkeiten verbunden ist, so daß auch bisher wenigstens ein technisches Verfahren zur Herstellung des Ammoniaks auf der Grundlage der Stickstoffverbindungen des Titans nicht zur Ausführung im großen gelangt ist.

Das einzige Nitrid, das bisher die Grundlage einer industriellen Ammoniaksynthese darstellt, ist das Aluminiumnitrid. Die Bildung dieses Körpers wurde zuerst im Jahre 1862 von *Briegleb* und *Geuther* beobachtet, als sie auf Aluminiumspäne in der Hitze eines Verbrennungsofens Stickstoff einwirken ließen. In neuerer Zeit hat sich besonders *Fichter* in *Basel* mit dem Aluminiumnitrid beschäftigt und gezeigt, daß die Vereinigung von Aluminium und Stickstoff schon bei einer Temperatur von 720 oder 740° leicht erfolgt und unter

Wärmeentwicklung sich auch dann fortsetzt, wenn die Außenheizung unterbrochen wird.

Für die Gewinnung des Aluminiumnitrids im großen kommt aber das metallische Aluminium nicht in Frage, weil sein Preis ein viel zu hoher ist. Als Ausgangspunkt einer industriellen Synthese konnte nur das Oxyd Verwendung finden, das auch bereits Ende der 90er Jahre von *Wilson*, *Chalmot* und *Mehner* benutzt worden war. In den Patenten dieser Forscher handelt es sich um die Stickstoffverbindungen des Aluminiums, welche durch Erhitzen von Tonerde-Kohle-Gemischen im Stickstoffstrom auf hoher Temperatur erhalten werden sollten. Die Schwierigkeiten bei der Ausführung dieser Reaktion überwand jedoch zuerst *O. Serpek*, indem er extrem hohe Temperaturen, wie die früheren Forscher, vermied, und die Bildung eines Aluminiumkarbids Al_4C_3 möglichst schon im Keime erstickte. Bei einer Temperatur von etwa 1500° erfolgt zwar die Bindung des Stickstoffs besonders leicht bei gleichzeitiger Anwesenheit von Aluminiumoxyd und Aluminiumkarbid. Geht man aber mit der Temperatur um etwa 50° höher, so gelingt es ohne weiteres, ohne Karbidzumischung, also aus einem Gemisch von Tonerde und Kohle allein das Aluminiumnitrid AlN zu erzeugen. Die allgemeinen Fabrikationsbedingungen sind in dem D. R.-P. 224 628 vom 16. März 1909 enthalten. Das Nitrid bildet sich bei Temperaturen, bei welchen eine Reduktion der Tonerde durch Kohle allein nicht stattfindet. Erst die gleichzeitige Einwirkung von Kohle und Stickstoff auf die Tonerde ermöglicht die Reduktion unter Bildung von Aluminiumnitrid und Kohlenoxyd. Reine Tonerde reagiert übrigens viel schwieriger als unreine, daher ist es besonders vorteilhaft, Bauxite zu verwenden.

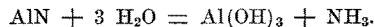
Die leichtere Verarbeitung der Bauxite auf Nitride ist der Gegenwart von katalytisch wirkenden Stoffen zuzuschreiben, unter denen das Eisen besonders wichtig ist. Schon ein geringer Zusatz solcher Katalysatoren, wie Eisen, Kieselsäure, Titansäure, Nickel, Mangan usw., zur reinen Tonerde bewirkt, daß diese ebenso leicht wie der Bauxit in Nitrid umgewandelt wird. (Vergl. auch das D. R.-P. der Badischen Anilin- und Sodafabrik Nr. 234 839 vom 10. Juli 1909.)

Zur Erniedrigung der Reaktionstemperatur verwendet *Serpek* neben Eisen auch noch *Wasserstoff*, der in Mengen von etwa 5 Volumprozenten dem Stickstoff beigemischt wird. Es gelingt so, Aluminiumnitrid schon bei 1250 bis 1300° herzustellen; allerdings muß man bei dieser Temperatur 5 bis 6 Stunden lang erhitzen und einen außerordentlich großen Stickstoffüberschuß verwenden. Bei niedrigen Temperaturen ist das bei der Reaktion entwickelte Kohlenoxyd dem Weiterfortschreiten des Prozesses stark hinderlich. Es muß also durch Verwendung eines Überschusses an Stickstoff das sich bildende Kohlenoxyd stark verdünnt werden. Mit steigender Temperatur tritt jedoch der Einfluß des Kohlenoxyddruckes zurück. Diese Beobachtung steht auch im Einklang mit zwei neueren Arbeiten über das Aluminiumnitrid von *Adolf Sprengel* (Dissertation Basel 1912) und von *Walter Fränkel* in der Zeitschrift für Elektrochemie Band 19, Seite 362 ff.

Wird der Bauxit auf höhere Temperaturen erhitzt, so verläuft die Nitridbildung in Gegenwart der genannten Katalysatoren noch bedeutend rascher als ohne diese. Man kann schon durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen von Bauxit in einer richtig konstruierten Apparatur sämtliche im Bauxit enthaltene Tonerde in einer halben Stunde in Nitrid umwandeln. Bei entsprechend weiterer Erhöhung der Temperatur lassen sich jedoch die Reaktionszeiten noch bedeutend abkürzen, und bei etwa 1900° erfolgt die vollständige Umwandlung der Tonerde in Nitrid im Verlauf von 5 Minuten. In letzter Zeit ist

es endlich *Serpek* auch gelungen, die Reaktionszeit auf Teilchen von Sekunden abzukürzen. Erforderlich hierfür ist vor allem eine richtige Verteilung der Reaktionsmischung und genaue Regelung des Stickstoffstroms. Unter diesen Umständen wird aller Stickstoff restlos aufgebraucht und dem Ofen entweicht fast ganz reines Kohlenoxyd.

Der leichten und raschen Bildung des Aluminiumnitrids, über ein genaueres allerdings, abgesehen von den absichtlich ja niemals sehr klaren Patentschriften, bisher nicht bekannt geworden ist, entspricht auch die leichte und rasche Zerlegung desselben durch Wasser. Es zerfällt dabei glatt in Ammoniak und Tonerdehydrat.



Diese Zerlegung wird im Rührautoklaven vorgenommen, wobei ein Erhitzen von 3—4 Stunden bei 2—3 Atmosphären genügt, um das Nitrid vollkommen zu zerlegen.

Nach Abdestillieren des Ammoniaks bleibt im Autoklaven die Tonerde zurück, vermengt mit den natürlichen oder absichtlich zugesetzten Katalysatoren. Um reine Tonerde herzustellen, verwendet man anstatt Wasser eine Aluminatlösung von 20° Bé. Unter Druck von 2 Atmosphären wird sämtliches Nitrid in 1½ bis 2 Stunden zerlegt und im Autoklaven bleibt dann eine Lösung der aus dem Nitrid stammenden Tonerde, die von den ungelösten Verunreinigungen durch Dekantation leicht getrennt werden kann. Aus der Lösung wird dann nach der Vorschrift *Bayers* durch Selbstausfällung reine Tonerde erhalten. Die nach dem Filtrieren und Auswaschen der Tonerde verbleibende Aluminatlauge kehrt wieder in den Prozeß zurück und dient dazu, neue Mengen von Nitrid zu zerlegen. Das Verfahren gestattet pro Kilowattjahr 2 Tonnen Tonerde zu erzeugen und gleichzeitig 500 Kilogramm Stickstoff zu binden.

Das Verfahren von *Serpek* wurde bisher nur in einer Versuchsanlage in Savoyen in St. Jean de Maurienne ausgeführt, aber weitere Anlagen in Norwegen (Arendal) und in den Vereinigten Staaten befinden sich im Bau. Die wirtschaftliche Rentabilität des Verfahrens kann heute noch keineswegs als erwiesen gelten, da auch die Ansichten der Fachleute über diesen Prozeß außerordentlich auseinander gehen. Für die Gewinnung des Ammoniaks dürfte aber das theoretisch und technisch sehr interessante Verfahren kaum jemals eine überragende Bedeutung gewinnen, weil es mit der Herstellung der Tonerde und des Aluminiums aufs engste verknüpft erscheint und zudem das Ammoniak stets nur ein Nebenprodukt dieser Industrie bilden wird. H. G.

können unter dem Namen „Ackerbautechnik“ zusammengefaßt werden. Da die landwirtschaftliche Technik sich nicht wie die industrielle lediglich mit der Umformung anorganischer Materialien befaßt, sondern ihr Bestreben auf die möglichst weitgehende Umsetzung anorganischer Rohstoffe in organische Erzeugnisse (Pflanzen) richtet, ergibt es sich von selbst, daß eine genaue Kenntnis der das Pflanzenwachstum bestimmenden Faktoren vonnöten ist und jede Kulturmaßnahme des Landwirtes in Rücksicht auf den günstigen oder ungünstigen Einfluß auf die natürlichen Wachstumsbedingungen getroffen werden muß. Von fundamentaler Bedeutung für die Pflanze ist die Zusammensetzung und die Tätigkeit des Bodens in physikalischer und chemischer Beziehung; auf ihn erstrecken sich ausschließlich alle landwirtschaftlichen Kulturmaßnahmen, denn die meteorologischen Vegetationsfaktoren können bis jetzt vom Menschen wenig oder gar nicht beeinflusst werden. Alle Kulturmaßnahmen erstrecken sich also darauf, die chemischen und physikalischen Bodenbedingungen für die Pflanze recht günstig zu gestalten; will man die Wirkungsweise der landwirtschaftlich-technischen Maßnahmen verstehen, so muß man sich ihre naturwissenschaftlichen Gründe vergegenwärtigen.

Unsere hauptsächlichsten Kulturpflanzen sind im Vergleich zu ihren wild lebenden Verwandten gebrechliche Geschöpfe und von einer hochgesteigerten Anspruchsfähigkeit besonders an die Nahrung. Keine unserer Kulturpflanzen ist in der Lage, sich selbst überlassen erfolgreich mit der eingesessenen Vegetation auf die Dauer den Kampf ums Dasein auszuhalten; nur durch die sorgsame Pflege des Menschen können sie den Unbilden der freien Natur trotzen und ihren Beschützern immer steigende Erträge bieten. Der Standort jeder Kulturpflanze ist, wie gesagt, der Boden. Dieser ist die oberste Schicht der Erdrinde, entstanden durch Gesteinsverwitterung und Zersetzung von Organismenresten, und befindet sich in dauernder Umbildung durch klimatische und biologische Faktoren. Alle Böden verhalten sich je nach ihrer geologischen Entstehung verschieden und erheischen verschiedenartige Kulturmaßnahmen; in der landwirtschaftlichen Praxis ist es üblich, nach rein betriebstechnischen Unterschieden zwischen „schweren“ und „leichten“ Böden zu unterscheiden, wobei nur die Schwierigkeit der Bearbeitung ohne Rücksicht auf die chemische Zusammensetzung als Richtschnur dient und die physikalische Beschaffenheit eine Rolle spielt. Die Klassifikation der Böden ist bis jetzt noch keineswegs exakt sichergestellt, am meisten wird die unten wiedergegebene Einteilung in 8 Klassen angewandt.

Je mehr Humus ein Boden enthält, desto ertragfähiger kann er bei günstiger physikalischer Beschaffenheit sein. Naturgemäß hängt die zu erzielende Ernte von dem Bodenvorrat an Pflanzennährstoffen ab. Doch genügt die absolute Menge der disponiblen Pflanzennährstoffe im Boden nicht zur Beurteilung der möglichen Ernte; es hat sich nämlich gezeigt, daß im Boden genügend Nährstoffe für Jahrzehnte hinaus vorhanden sind, ohne daß diese befriedigende Ernten zeitigen. Es handelt sich bei der Düngung nicht darum, dem Boden entzogene Nährstoffe wieder zu ersetzen, sondern den anspruchsvollen

Die naturwissenschaftlichen Grundlagen der Ackerbautechnik.

Von Ernst Feige, Gießen.

Alle Maßnahmen, die innerhalb des landwirtschaftlichen Betriebes zur Erzeugung von pflanzlichen Produkten getroffen werden, erstrecken sich auf die manuelle und maschinelle Bearbeitung des Ackerbodens und

Klassifikation der Böden.

1. Klasse: Tonboden mit über	50%	Ton,	0,5%	Kalk,	0,5%	Humus, Rest Sand
2. „ Leimboden mit	30—50%	„	0,5%	„	0,5%	„ „ „
3. „ Sandig. Leimboden mit	20—30%	„	0,5%	„	0,5%	„ „ „
4. „ Leimig. Sandboden mit	10—20%	„	0,5%	„	0,5%	„ „ „
5. „ Sandboden mit	0—10%	„	0,5%	„	0,5%	„ „ „
6. „ Mergelboden mit	10—50%	„	5—20%	„	0,5%	„ „ „
7. „ Kalkboden mit	10—50%	„	1—20%	„	0,5%	„ „ „
8. „ Humusboden mit	0—50%	„	0,5%	„	über 5%	„ „ „