

Ammoniak lohnend in Salpetersäure überführen zu können, ist eine nicht große.

Im übrigen ist der Weltbedarf an gebundenem Stickstoff nach unseren früheren Betrachtungen in Zukunft ein so gewaltiger, daß an sich für eine jede auf seine Befriedigung gerichtete Industrie Raum genug zur gedeihlichen Entwicklung vorhanden ist.

Es ist neuerdings wohl auch der Ansicht Ausdruck verliehen worden, daß die großen Wasserkräfte Deutschlands vom Staat für die Zwecke der Elektrisierung der Eisenbahnen, der Beleuchtung und der Kleinindustrie reserviert werden sollten. Es ist aber nicht anzunehmen, daß sich eine Verwendung für Wasserkräfte finden wird, welche den Staatsinteressen mehr entsprechen könnte als die Gewinnung gebundenen Stickstoffs durch die geplanten Unternehmen. Auch gibt es zurzeit außer der zur Gewinnung gebundenen Stickstoffs dienenden keine Industrie, welche in der Lage wäre, bei billigen Preisen so große Kraftmengen, wie sie für die betreffenden Verfahren in Frage kommen, aufzunehmen. Das klassische Land der Wasserfälle Norwegen bietet hierfür ein lehrreiches Beispiel; während dort, ebenso wie in der Schweiz, kleinere Wasserkräfte gesucht sind, war für die großen Kräfte bisher nur schwierig eine Verwertbarkeit zu erzielen. Auch würden sich in Gegenden zerstreuten Landbesitzes und dünner Bevölkerung die Kosten der Zuleitung für Licht und Kraft zu den einzelnen Verbrauchsorten viel zu hoch gestalten, als daß hierfür und für Kleinnmotorenbetrieb eine Verwendung in nennenswertem Umfang möglich wäre. Dafür bietet aber die Nutzbarmachung der größeren Wasserkräfte durch die Industrie des Luftsalpeters umgekehrt die bemerkenswertesten Vorteile. Denn sie vermag an Orten, an denen sonst die Bedingungen für die Entwicklung einer Industrie gar nicht gegeben sind, geradezu Pionierdienste zu leisten und entlegene Gegenden der Industrie zu erschließen. Nicht zu unterschätzen ist dabei auch der Umstand, daß die neue Industrie des Luftsalpeters nicht an dem großen Raubbau teilnehmen wird, der sonst mit den aus grauer Urzeit angehäuften Kohlenschätzten getrieben wird. Ihr Kraftquell ist das Wasser, die weiße Kohle, dessen kostbares Kapital durch seine Nutzbarmachung nicht verzehrt wird, sondern in ewigem Kreislauf sich stets erneuert, gemäß dem Dichterwort:

Vom Himmel kommt es,  
Zum Himmel steigt es  
Und wieder nieder  
Zur Erde muß es,  
Ewig wechselnd.

Wir haben somit volle Ursache, von den verschiedensten Gesichtspunkten aus, von dem letzterwähnten sowohl wie im Interesse der Landwirtschaft, der chemischen Industrie, des Staates selbst und der ganzen Menschheit, dem neuen Verfahren der Luftverbrennung ein glückliches Gedeihen zu wünschen.

[A. 83.]

## Industrien des Kalkstickstoffs und verwandter Verfahren.

Von Dr. N. CARO-Berlin.

(Vortrag gehalten auf dem VII. Internationalen Kongreß zu London.)

Meine Herren!

Die umfangreiche und ständig anwachsende Literatur über die Industrie des Kalkstickstoffs ermöglicht es mir, mich über die Grundlage derselben ganz kurz zu fassen. Es ist Ihnen bekannt, daß mit dem Namen „Kalkstickstoff“ ein nach dem Verfahren von Frank und mir hergestelltes Einwirkungsprodukt von Stickstoff auf Calciumcarbid bezeichnet wird, welches als direktes Düngemittel und als Ausgangsmaterial für die Darstellung zahlreicher chemisch-technischer Produkte Anwendung gefunden hat.

Die Darstellung von Kalkstickstoff bietet die erste praktische Lösung des Problems der Fixierung atmosphärischen Stickstoffes, dessen wirtschaftliche Bedeutung Ihnen ja genugsam bekannt ist.

Ich möchte deshalb heute nur näher auf den Zusammenhang der chemischen Reaktion eingehen, welche die Grundlage der Kalkstickstoffindustrie bildet, mit den technischen Maßnahmen, deren sich diese auf ihrem Entwicklungswege zu bedienen gelernt hat.

Zunächst will ich kurz die Rohmaterialien und deren Herstellung besprechen.

Das eine Rohmaterial ist Calciumcarbid. Dieses wird, wie Ihnen bekannt ist, durch Zusammenschmelzen von Kalk und Kohle im elektrischen Lichtbogen erzeugt. Das erhaltene technische Produkt enthält neben Carbid noch schwankende Mengen Kalk, Sulfide, Phosphide, Kohle, durch Wasser nicht zersetzbare Carbide usw.

Die Mengen dieser Verbindungen und ihre Art üben einen namhaften Einfluß auf die Durchführung der Azotierung, d. h. des Stickstoffaufnahmeprozesses aus, indem Dauer und Temperatur der Reaktion sowie die Menge des aufgenommenen Stickstoffs wesentlich hiervon berührt werden. Doch auch die physikalische Beschaffenheit der Carbide übt eine nicht zu unterschätzende Wirkung auf den Verlauf der Reaktion aus, so daß Carbide gleicher chemischer Zusammensetzung, jedoch in Ofen verschiedener Systeme hergestellt, sich beim Azotierprozeß total verschieden verhalten, ja daß ein und dasselbe Carbid ein differentes Verhalten zeigt, je nachdem es frisch vom Ofen oder nach langerer Lagerung angewendet wird.

Diese von den chemischen Bestandteilen sowie von der physikalischen Beschaffenheit der Carbide herrührenden Differenzen im Verhalten beim Azotierprozeß erklären den Umstand, weshalb eine Reihe von Forschern gefunden hat, daß verschiedene Zusatzmittel zum Carbid eine Beschleunigung der Reaktion und eine Herabsetzung der Reaktionstemperatur bei der Einwirkung von Stickstoff auf Carbide herbeiführen. In den meisten Fällen haben diese Zusatzmittel, von denen die Halogenide die erste Stelle einnehmen, bei den in Frage kommenden Untersuchungen nur bewirkt, daß der ungünstige Einfluß verschiedener Carbidbestandteile oder der Carbidbeschaffenheit durch diese Zusätze aufgehoben wurde.

Die Technik des Kalkstickstoffs bedarf dieser Zusätze nicht, da man in der Lage ist, durch zweckentsprechende Zerkleinerung und andere mechanische Maßnahmen die Reaktion zu regulieren, während die scheinbare Herabsetzung der Reaktionstemperatur, welche bei den in kleinstem Maßstabe ausgeführten Versuchen festgestellt wurde, bei der industriellen Gewinnung des Kalkstickstoffs nicht eintritt, und, wie ich weiter unten anführen werde, auch belanglos ist.

Ich möchte, unter Hinweis auf dieses verschiedenartige Verhalten des Carbides beim Azotierprozeß davor warnen, die bei Versuchen über die Einwirkung von Zusätzen von verschiedenen Forschern erhaltenen Resultate, soweit es sich um den Kalkstickstoffbildungsprozeß handelt, verallgemeinern zu wollen. Im günstigsten Falle handelt es sich um einzelne Beobachtungen bezüglich des jeweilig angewendeten Carbides, deren genaue Zusammensetzung, Ursprung usw. in den meisten vorgenommenen Arbeiten überhaupt nicht angegeben sind.

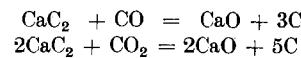
Als zweites Rohmaterial der Kalkstickstoffindustrie kommt Stickstoff in Betracht, mit dessen Herstellung mannigfache Fortschritte festgestellt sind. In erster Reihe kommen hier die Arbeiten von L i n d e in Betracht, dem es gelungen ist, seine Apparatur bedeutend zu vervollkommen. In den L i n d e schen Apparaten wird Luft zunächst verflüssigt, sodann mechanisch durch ein spezielles Verfahren derart vollkommen in ihre Bestandteile zerlegt, daß der erhaltene Stickstoff fast absolut rein und frei von allen Beimengungen ist. Er ist außerdem vollkommen trocken, eine für den Kalkstickstoffprozeß, bei dem ja wasserzersetzliches Carbid in Betracht kommt, besonders wichtige Eigenschaft. Nur die hohen Anschaffungskosten der L i n d e schen Apparate geben Anlaß, nach anderen billigeren Stickstoffdarstellungen zu suchen, deren eine Reihe ausgearbeitet wurde. Die eine besteht in der Vervollständigung des allgemein bekannten Kupferprozesses, bei welchem Luft durch Kupfer desoxydiert und dann das erhaltene Kupferoxyd durch reduzierende Gase oder Dämpfe umgewandelt wird. Das andere beruht auf der von mir gemachten Beobachtung, daß die durch Verbrennung von Generatorgas erhaltenen Gase beim Leiten durch eine Mischung von Kupfer und Kupferoxyd sowohl von den in diesen Gasen befindlichen geringen Mengen Sauerstoff als auch von Kohlenoxyd befreit werden, so daß, gleichgültig wie der Generatorprozeß geleitet wird, man stets ein Gas erhält, welches aus einem Gemisch von Kohlensäure und Stickstoff frei von anderen Bestandteilen besteht.

Diese Methode der Darstellung jenes Gemisches, welches nur aus Kohlensäure und Stickstoff besteht, aus Koks hat sich auch für die Fabrikation von Kohlensäure aus Verbrennungsgasen als geeignet erwiesen, da solche sauerstoff- und kohlenoxydfreien Gemische leichter und mehr Kohlensäure an die absorbierende Bicarbonatlösung abgeben, wie gewöhnliche Verbrennungsgase.

Durch Absorption von Kohlensäure aus solchen Gemischen erhält man reinen Stickstoff.

Die Forderung der Abwesenheit von Wasserdampf und Sauerstoff im für die Kalkstickstoff-Industrie anwendbaren Stickstoff ist ohne weiteres

erklärlich. Doch auch Kohlenoxyd und Kohlensäure dürfen nur in sehr geringen Mengen vorhanden sein. Diese Gase wirken in verschiedener Weise ungünstig auf die Ausbeute ein. Sie zerstören Carbid, in dem sich nach der bekannten von F r a n k und mir festgestellten Reaktion Kalk und Kohle bildet:

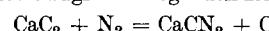


Sodann wirken sie auch, wie ich gefunden habe, zerstörend auf Kalkstickstoff ein. Bei der Behandlung von Kalkstickstoff mit 19,67% N und 11,89% freien C mit Kohlensäure wurde bei 600° ein Produkt mit 16,96% N und 12,50% C, bei 800° ein solches mit 6,93% N und 17,34% C, und bei 1000° ein Produkt mit 1,82% N und 22,78% C erhalten.

Es tritt also bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Kalkstickstoff bei den Temperaturen des Azotierprozesses Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanz ein, und zwar unter Abscheidung von Kohlenstoff.

Ein Hauptfordernis der Kalkstickstoffindustrie, die völlige Reinheit des anzuwendenden Stickstoffs wird durch die besprochenen Verfahren praktisch vollkommen erreicht.

Die technische Maßnahme bei der Darstellung des Kalkstickstoffs selbst befindet sich im engsten Zusammenhang mit den Eigentümlichkeiten der diesem Prozesse zugrunde liegenden Reaktion. Diese



ist umkehrbar, derart, daß bei extrem hohen Temperaturen aus Kalkstickstoff und Kohle Carbid und Stickstoff entsteht. Der Umkehrungspunkt liegt, nach meinen Feststellungen, bei ca. 1360°, doch gilt dies nur für ein Produkt, welches aus im Blockofen geschmolzenem Carbid der Zusammensetzung

CaC <sub>2</sub>	82,30%	Ca
C	1,20%	
CaO		
CaSi	0,06%	
Ca <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	0,07%	
CaS	0,13%	
FeSi	0,72%	
Unbestimmbare	0,80%	

hergestellt wurde und 21,1% N enthielt. Ich habe ferner festgestellt, daß größere Kalkmengen im Carbid den Umkehrungspunkt herunterdrücken. Die Umkehrbarkeit der Reaktion bedingt, daß es bis jetzt nicht gelungen ist, das aus dem elektrischen Ofen erhaltene glühende Carbid direkt zu azotieren, hierzu vielmehr eine Abkühlung nötig ist. Da aber abgekühltes Carbid für Stickstoff nicht durchlässig ist, so ist neben der Abkühlung eine weitgehende, nach der physikalischen Beschaffenheit der Carbide sich richtende Zerkleinerung derselben notwendig. Diese geringe Durchlässigkeit des Carbides bewirkt, daß auch aus geschmolzenem Carbide hergestelltes poröses und schaumiges Carbid keine ausreichenden Stickstoffaufnahmen bei Einwirkung von Stickstoff während der Abkühlung zeigt.

Eine weitere Maßnahme für die Durchführung des Azotierprozesses ergibt sich aus dem thermischen Effekt der die Grundlage der Stickstoffindustrie bildenden Reaktion.

Es ist Ihnen aus früheren Veröffentlichungen

bekannt, daß der Prozeß der Absorption von Stickstoff durch Carbid unter starker Wärmeentwicklung vor sich geht. Dies ist so zu verstehen, daß auf das auf die Reaktionstemperatur erhitzte Carbid Stickstoff unter Wärmeentwicklung einwirkt, und die Temperatur steigt, bis annähernd die Umkehrstemperatur der Reaktion erreicht ist. Bei diesem Punkte, bei dem also wiederum Carbidbildung stattfindet, tritt Wärmeabsorption ein, und eine weitere Temperatursteigerung findet nicht mehr statt.

Diese Wärmeentwicklung bei der zwischen Carbid und Stickstoff vor sich gehenden Reaktion zeigt große Nachteile bei Durchführung des Prozesses in den von außen beheizten Retorten. Sie führt hierbei zu einer Überhitzung der Retortenwände und demgemäß zu einem sehr starken Verschleiß von Gefäßmaterial. Sie führt ferner zu einer Verlangsamung des Prozesses, da durch die lokal hohe Temperatur der Reaktionsmasse ständig auch eine Umkehrung des Prozesses und Rückbildung von Carbid erfolgt. (Die oben erwähnten Zusätze haben einen gewissen Wert, da sie den den Umkehrpunkt herunterdrückenden Einfluß des Kalkes im Carbid wieder heraufsetzen.)

Nur durch ständige Bewegung des zu verarbeitenden Carbides, also Vermengung der kälteren Teile mit den stark überhitzten können diese Nachteile in gewissem Grade behoben werden.

Auch durch die Beimischung von Stoffen mit hoher spezifischer Wärme wird die Temperatursteigerung gemildert.

Wenn auch die bei der Reaktionstemperatur zwischen Carbid und Stickstoff sich entwickelnde Menge unbedeutend ist, so genügt sie doch für gewöhnlich nicht, um ein selbstdäigiges Fortschreiten der Reaktion zu bewirken. Es gehören hierzu vielmehr besondere Vorkehrungen.

Führt man zum Beispiel dem in der Reaktion mit Stickstoff befindlichen Carbid einerseits frisches Carbid, andererseits Stickstoff zu, so wird die Reaktion unterbrochen, ein Fortschreiten findet nicht statt. Die sich bei der Reaktion entwickelnde Wärme genügt in solchem Falle nicht, um das Carbid, dessen spezifische Wärme, wie rechnerisch aus der Atomwärme des Calciums und des Kohlenstoffes festgestellt werden kann, bei Temperaturen von 0—1200° von 0,243 auf 0,288 steigt, auf die Reaktionstemperatur zu bringen.

Ein Fortschreiten der Reaktion erreicht man aber, wenn man die Erhitzung des Carbides in der Masse vornimmt und so einen Beginn der Reaktion in der Masse bewirkt, dabei aber, entsprechend den physikalischen Eigenschaften des Carbides, weitgehend zerkleinertes Carbid anwendet.

Dieses wirkt, trotz der sonst guten Wärmeleitfähigkeit, als Isolator, so daß die in der Reaktionszone bei der eigentlichen Reaktion sich entwickelnde Wärme auf die nächsten Carbidenteile übertragen wird und diese auf die Reaktionstemperatur erhitzt.

Die Ausnutzung dieses Verhaltens des Carbides bei Einwirkung von Stickstoff hat eine besonders günstige Methode der Azotierung von Carbid gegeben. Carbid wird in zerkleinertem Zustande in ein wärmeisoliertes Gefäß gestellt und von innen zweckmäßig durch einen elektrisch geheizten Kohlenstab erhitzt, indem Stickstoff zugeleitet wird. Hier-

bei beginnt vom Erhitzungspunkte aus die Kalkstickstoffbildung. Nach einer gewissen Zeit, wenn die Peripherie des erhitzten Gemisches eine ausreichende Größe erlangt hat, wird jede weitere Erhitzung unterbrochen; die Reaktion geht aber trotzdem weiter, bis die ganze Masse durchazotiert ist.

Diese Methode hat naturgemäß zahlreiche wichtige Vorteile. Abgesehen von dem sehr geringen Verbrauch an Elektrizität für Einleitung der Reaktion, dem auf ein Minimum gesunkenen Verbrauch an Gefäßmaterial, welches, da es mit der erhitzten Masse nicht in Berührung kommt, auch nicht angegriffen wird, ist es noch die Beschleunigung der Reaktion, die hier wesentlich ist. Da die bei der Reaktion freiwerdende Wärme hier zur Fortführung der Reaktion selbst benutzt wird, so tritt eine bis zur Umkehrung der Reaktion sich steigernde lokale Überhitzung der Reaktionszone nicht ein, so daß die Reaktion nur in der einen nützlichen Richtung von Carbid und Stickstoff zum Kalkstickstoff und nicht umgekehrt verläuft.

Diese Methode der Azotierung erübrigt aber auch die Anwendung von die Anfangstemperatur der Reaktion herabsetzenden Zusatzmitteln, denn das Fortschreiten der Reaktion ist nur abhängig von der Menge der in jedem Reaktionspunkte freiwerdenden Wärme, die naturgemäß desto größer ist, je reiner die reagierenden Stoffe, und je weniger Ballastbestandteile vorhanden sind, für welche die Zusatzmittel wirken.

Die Ausnutzung der exothermischen Wärme bei der Darstellung von Kalkstickstoff für die Zwecke dieser Fabrikation charakterisiert den Kalkstickstoffprozeß als dasjenige Verfahren zur Bindung atmosphärischen Stickstoffes, welches den geringsten Energieaufwand erfordert.

Diese besteht nunmehr lediglich in der Energiemenge, welche zur Darstellung von Carbid, zur Durchführung des Azotierprozesses, zum Betriebe der Maschinen, für Zerkleinerung des Carbides und des fertigen Kalkstickstoffes, des Betriebes der Bewegungsapparate und endlich der Luftverflüssigungs- und Trennungsapparatur notwendig ist.

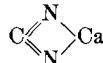
Der Gesamtverbrauch dieser Energie in Form von elektrischer Kraft erreicht noch nicht den Betrag von 3 HP Jahren pro Tonne in Form von Kalkstickstoff effektiv gebundenen Stickstoffes, so daß die Kraftkosten bei Durchführung dieses Verfahrens keine ausschlaggebende Rolle mehr spielen.

Die Industrie des Kalkstickstoffes hat demgemäß unter anderem auch Eingang in Deutschland gefunden, welches nicht über derart billige Kraftquellen verfügt wie die an Wasserkräften reichen Länder, z. B. Norwegen, Österreich-Ungarn, Italien oder die Schweiz. Ja dieser Umstand ermöglichte auch die Errichtung von Kalkstickstofffabriken in Knapsack und Westeregeln, wo die Kraft durch Verbrennung von Braunkohle gewonnen wird, während in der bereits bestehenden Anlage Mühlthal und der im Bau befindlichen Anlage an der Alz in Bayern durch Ausbau von Wasserläufen (nicht Wasserfällen) Wasserkräfte Anwendung fanden, die teurer sind, wie solche, die z. B. in Norwegen vorhanden sind.

Aus dem verhältnismäßig geringen Bedarf der Kalkstickstoffindustrie ergibt sich die große Leistungsfähigkeit der Anlage derselben. Eine Fabrik

mit nur 12 000 HP produziert z. B. 20 000 t Kalkstickstoff mit 20% N, dem Stickstoffgehalte nach entsprechend 20 000 t Ammoniumsulfat oder 25 800 t Chilesalpeter.

Der Kalkstickstoff bildet an sich ein Produkt der Industrie, welches ohne weitere Verarbeitung als Düngemittel Anwendung in der Landwirtschaft findet. Sein wirksamer Bestandteil ist das Calciumsalz des Cyanamids,  $\text{CaCN}_2$ , dessen Struktur nicht feststeht, da es bei einigen Reaktionen als  $\text{Ca} = \text{N} - \text{C} \equiv \text{N}$  bei anderen als



wirkt, einmal als das Calciumsalz des Cyanamids, dann aber auch als Calciumsalz des Diimids.

Merkwürdigerweise deuten die Erscheinungen beim Abbau des Kalkstickstoffs durch Bakterien auf die Diimidformel, da hierbei, wie Löhnis gefunden hat, beide Stickstoffatome gleichzeitig und gleichmäßig verändert werden.

Der technische Kalkstickstoff enthält aber neben Cyanamidcalcium noch andere Stickstoffverbindungen, wie z. B. Harnstoff, carbaminsauren Kalk, auch Guanidin usw. Bei frischen Kalkstickstoffen sind die Mengen dieser Stoffe gering. Sie bilden sich in größerer Menge bei längerem Lager oder Einwirkung von Wasserdampf. Alle diese Umwandlungsstoffe gehören zu den durch Pflanzen bestens assimilierbaren Substanzen. Ihre Erkennung und quantitative Bestimmung ist erst durch Ausarbeitung einer genauen Trennungsmethode ermöglicht worden, die auf dem Verhalten des speziell untersuchten Silbersalzes beruht. Über diese Trennungsarbeiten und über die Konstitution der Silbersalze des Cyanamids und Dicyandiamids werde ich besonders berichten. Hier möchte ich nur die eigentümliche Erscheinung hervorheben, daß, während Calciumcyanamid durch kochendes Wasser gespalten und hierbei das freiwerdende Cyanamid in Dicyandiamid sich verwandelt, das Silbersalz des Dicyandiamids durch kochendes Wasser in das Silbersalz des Cyanamids übergeführt wird.

Der Prozeß der Bindung des atmosphärischen Stickstoffes durch Carbide erhält eine wesentliche Bedeutung durch den Umstand, daß das entstehende Produkt, nämlich der Kalkstickstoff nicht nur direkte Verwendung in der Landwirtschaft findet, sondern auch den Stickstoff in einer ungemein reaktionsfähigen Form enthält. Hierdurch wird die Darstellung einer ganzen Reihe chemischer Verbindungen ermöglicht, welche schon jetzt ausgedehnte Anwendung in Industrie und Landwirtschaft gefunden haben, und daß diese Darstellung ohne einen irgendwie ins Gewicht fallenden Kraftaufwand möglich ist.

Dies Verhalten des Kalkstickstoffs ermöglicht es, nach dem Verfahren der Bindung des atmosphärischen Stickstoffes über Carbide, je nach Bedarf des Marktes, die verschiedensten Düngestoffe und chemischen Verbindungen herzustellen, ohne die Rentabilität des Verfahrens zu beeinträchtigen.

Kalkstickstoff wird durch Wasser unter Druck oder durch Wasserdampf bei höheren Temperaturen total zersetzt, indem der gesamte Stickstoff desselben in Ammoniak umgewandelt wird. Bei der Einwirkung nicht ausreichender Wassermengen auf

Kalkstickstoff wird nicht, wie nach der Analogie der bekannten Einwirkung von Wasser auf Calciumcyanamid und Natriumcyanamid zu erwarten wäre, Harnstoff und carbaminsaures Salz gebildet, sondern nur Ammoniak, wenn auch nicht vollständig, so daß auch hier die Verschiedenheit der Konstitution des Calciumcyanamids und der Alkalicyanamide als wahrscheinlich angenommen werden muß.

Bei Einwirkung eines Überschusses von Wasserdampf oder Wasser auf Kalkstickstoff verläuft der Ammoniakentbindungsprozeß quantitativ und verursacht insofern keine besonderen Kosten, als bei Anwendung von Wasserdampf zur Zersetzung der gesamte für die Carbid- und Kalkstickstofffabrikation angewendete Kalk und  $1/3$  der zur Carbidschmelze verwendeten Kohle in für Zwecke der Carbidfabrikation verwendbarer Form wieder gewonnen werden. Bei Anwendung von Wasser dagegen, wobei sich Kalkhydrat bildet, werden die Umwandlungskosten durch den Wert des aus dem Rückstande abgesonderten Graphites mitgedeckt. Gemeinsam mit Frank habe ich festgestellt, daß der bei der Einwirkung von Kalkstickstoff auf Carbid sich bildende freie Kohlenstoff als Graphit abgeschieden wird, der sich durch die Salpetersäure- und Chloratreaktion als Graphit charakterisiert, und daß solche Graphitabscheidungen bei Zersetzung des Carbides durch Kohlensäure und Kohlenoxyd gleichfalls erfolgen.

Die Möglichkeit, den Kalkstickstoff in Ammoniak technisch und ohne besondere Aufwendungen umzuwandeln, ermöglicht es, unser Verfahren zur Bindung von Luftstickstoff auch da zu betreiben, wo die direkte Anwendung von Kalkstickstoff als Düngemittel bei den Landwirten auf Schwierigkeiten stößt, da diese Anwendung in gewissen Punkten von derjenigen der üblichen Düngestoffe wie des schwefelsauren Ammoniums und Salpeters abweicht, wenn auch die erhaltenen Resultate bei richtig ausgeführter Düngung den Wirkungen dieser bekannten Düngemittel durchaus gleichkommen.

Die Umwandlung von Kalkstickstoff in Ammoniak hat aber noch besondere Bedeutung durch die in letzter Zeit mit größtem Erfolge durchgeführten Arbeiten Ostwalds über die Verbrennung von Ammoniak gewonnen.

Ostwald ist es jetzt gelungen, in großindustriellem Maßstabe auf der Zeche Lothringen in Westfalen eine praktisch quantitative Umwandlung von Ammoniak in Salpetersäure üblicher Stärkegrade durch einen automatisch ohne äußeren Energieaufwand verlaufenden katalytischen Prozeß durchzuführen.

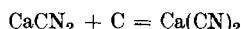
Das Ostwaldsche Verfahren unter Verwendung des Ostwald selbst angegebenen besonderen Platinmaterials als Katalysator oder auch anderer Katalysatoren z. B. des von mir gemeinsam mit Frank ausprobierten Gemisches von Tellur- und Ceroxyd gibt in Verbindung mit dem Kalkstickstoff-Ammoniakverfahren die Möglichkeit, die Darstellung der Salpetersäure und deren Salze aus Luftstickstoff mit dem praktisch geringsten Energieaufwande durchzuführen. Wenn auch der eingeschlagene Weg nicht der kürzeste ist, so ist er doch, hinsichtlich des Kraftverbrauches, technisch der sparsamste und darum besonders dort anwend-

bar, wo nicht ausnehmend billige Kraftmengen zur Verfügung stehen.

Das Ostwald sehe Verfahren, dessen Einzelheiten naturgemäß als Geheimnis Dritten nicht zugänglich sind, beruht in erster Linie auf der genialen Ausnutzung des Gegenstromprinzipes, durch welchen das zuströmende Ammoniakluftgemisch die Temperatur des Katalysators automatisch reguliert.

Die zweite technisch wichtigste Umwandlung des Kalkstickstoffes beruht in der Darstellung von Cyaniden aus Kalkstickstoff. Auch dies ist in der letzten Zeit in großindustriellem Maßstabe zur Ausführung gelangt, und zwar durch die bei Spandau in Deutschland errichtete Fabrikanlage.

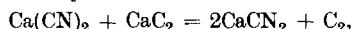
Der Prozeß der Cyanidbildung besteht darin, daß das Calciumcyanamid im Schmelzfluß, der durch Zusatz von Kochsalz oder anderen Stoffen bewirkt wird, Kohlenstoff aufnimmt und Cyanid bildet, entsprechend der Reaktion.



Da nun Kalkstickstoff als solcher neben Calciumcyanamid sowieso Kohlenstoff enthält, so ist in der Technik nur ein Zusatz von Schmelzstoff notwendig, um die Umwandlung zu bewirken.

Die Reaktion der Bildung von Cyanid aus Cyanamid ist ein umkehrbarer Prozeß.

Cyanid zeigt bei der Durchführung der Reaktion die Tendenz, sich in Cyanamid und Kohle zu zersetzen, so daß besondere Vorrichtungen in der Technik getroffen werden müssen, um nach vollendeter Schmelzung eine Rückbildung von Cyanamid zu verhindern. Hierzu kommt noch, daß bei der Schmelztemperatur unter Umständen eine Carbidbildung durch Zersetzung von Kalkstickstoff eintritt; Carbid wirkt aber, wie ich gefunden habe, schon bei Temperaturen von 600° auf Cyanid unter Bildung von Cyanamid ein.



so daß auch hierdurch wiederum Cyanid in Cyanamid umgewandelt wird. Durch Auswahl besonderer Öfen, Schmelz- und Abspülungsvorrichtungen ist es gelungen, die in dem Wesen der Reaktion beruhenden Schwierigkeiten zu beheben, so daß jetzt die Umwandlung von Cyanamid in Cyanid praktisch quantitativ erfolgt. Aus der erhaltenen Schmelze wird in üblicher, den gegebenen Bedingungen angepaßter Weise reines Cyanid gewonnen, welches in Form von Briketts mit 125—126% in Handel gelangt.

Unter den anderen Umwandlungsprodukten des Cyanamids spielt das Dicyandiamid eine besondere Rolle. Dieser Körper ist vollkommen neutral. Er verändert nicht, wie ich feststellen konnte, den Drehungswinkel von Weinsäure, er erweist sich auch neutral, untersucht nach der Indicatormethode. Demnach ist er imstande, schwache Säuren zu binden, da er unter Einwirkung derselben in Dicyandiamidin übergeht, welches eine starke Base ist.

Dicyandiamid hat deshalb auch Anwendung als Zusatzstoff zu nitrokörperhaltigen Sprengstoffen gefunden, und zwar an Stelle von Ammoniumoxalat usw., dessen Wirkung es übertrifft. Als Zusatzstoff hat auch ein Ableitungsprodukt, das Nitrodicyandiamidin, Verwendung gefunden.

Andere Ableitungsprodukte des Cyanamids,

Harnstoff, Guanidin und dessen Salze, werden gleichfalls im Spandauer Werk technisch zum Teil unter Anwendung eigener Oxydationsmethoden hergestellt und finden die übliche Anwendung.

M. H.! Die Kalkstickstoffindustrie bietet in ihrer jetzigen Gestaltung das Bild eines technisch abgeschlossenen Gewerbes dar. Eine ganze Reihe von Forschern beschäftigt sich mit der Erkennung der Eigenschaften des Produktes und Vervollkommnung desselben sowie seiner Anwendbarkeit. Eine Reihe von Technikern ist unablässig tätig an der Auffindung der besten Produktionsbedingungen. Alle diese Arbeiten bewegen sich aber im Rahmen einer zwar jungen, aber in allen Einzelheiten technisch feststehenden Industrie und die bis jetzt erzielten Resultate lassen die Annahme als berechtigt erscheinen, daß die Kalkstickstoffindustrie, die in fast allen in Betracht kommenden Ländern Anwendung gefunden hat, berufen ist, ihre Aufgabe zu erfüllen und einen wesentlichen Anteil zur Lösung des so wichtigen Stickstoffproblems beizutragen.

## Bestimmung der schwefligen Säure in den Gasen der Bleikammern.

Von Dr. F. RASCHIG.

(Vortrag, gehalten auf dem VII. internationalen Kongreß zu London.)

Bekanntlich bestimmt man den Gehalt von Röstgasen an schwefliger Säure außerordentlich schnell, bequem und genau mittels Jodlösung und Stärke als Indicator in dem Apparat von Reich, der in jeder Schwefelsäurefabrik in regelmäßiger Gebrauch steht. Leider aber kann man die Bleikammergase mit seiner Hilfe nicht untersuchen. Der Grund dafür ist, daß der aus dem Jod durch die Einwirkung der schwefligen Säure gebildete Jodwasserstoff schon während der kurzen Zeit, welche die Bestimmung erfordert, durch die stets vorhandene salpetrige Säure wieder zu Jod oxydiert wird. Dieses frisch abgeschiedene Jod erfordert neue Mengen von schwefliger Säure, um reduziert zu werden; man verbraucht also bei Anwesenheit von salpetriger Säure ein größeres Gasvolumen, um eine bestimmte Jodlösung zu entfärben, als bei Abwesenheit; d. h., man findet den Gehalt der Gase an schwefliger Säure viel kleiner, als er in Wirklichkeit ist. Zu diesem Fehler der Methode kommt noch eine Unsicherheit, darin bestehend, daß das Ende der Titration nicht genau zu erkennen ist; denn die bereits entfärbte Jodlösung bläut immer wieder nach, ebenfalls infolge ihres Gehaltes an salpetriger Säure.

Eine einfache Methode, an jeder beliebigen Stelle des Kammersystems den Gehalt der Gase an schwefliger Säure schnell zu bestimmen, ist aber ein Bedürfnis für den Schwefelsäurefabrikanten, der den Gang des Kammerprozesses ständig kontrollieren will. Ich habe mich daher bemüht, den Fehler, welcher der sonst so bequemen Methode von Reich anhaftet, aus der Welt zu schaffen. Dies gelingt auf Grund der Beobachtung, daß die gedachte Nachbläuung ausbleibt, wenn man durch Zusatz von Natriumacetat an Stelle der freien Mine-