

wenger⁶⁴⁾ über dieses Thema gearbeitet. Die Halochromieverbindungen der Ketone mit Perchlorsäure sind ähnlich jenen mit Zinuchlorid, also nach der Formel $RR'CO \dots HClO_4$ aufzufassen. Die Halochromieerscheinungen ungesättigter Ketone und verwandter Verbindungen zeigen ähnliche Verhältnisse wie die Triphenylmethanfarbstoffe und legen die Annahme einer intramolekularen Nebenvalenzabsättigung mit chinydronartiger Konstitution nahe.

W. I. Smith⁶⁵⁾ dehnt seine früheren Betrachtungen auf die Säureadditionsprodukte der Azomethine aus und stellt diese „Azomethiniumverbindungen“ den Carboniumsalzen an die Seite. Diese Produkte können in chromoisomeren und chromotropen Formen auftreten, wobei sich zeigt, daß Temperatur und Lösungsmittel einen großen Einfluß ausüben, und daß die Farbe in hohem Maße vom Anion abhängig ist. Der Vf. deutet diese Chromoisomerie ähnlich wie die der Triphenylcarbinolsalze, d. h. auf der Unterlage der Teilbarkeit der Valenz. Das Anion zersplittet seine Valenz gegen das p-ständige Kohlenstoffatom des Ringes, gegen das Kohlenstoffatom der Carbimgruppe und gegen die aus letzterer durch Wasserstoffionaddition entstandenen, alkylierten Aminogruppen.

Valenzelektronen.

Ausgehend von der Vorstellung, daß Helium und Wasserstoff Komponenten der schwereren Atome seien, entwickelt K. Fajans⁶⁶⁾ eine Theorie der Atomstruktur, nach welcher die Fähigkeit zur Abspaltung von Valenzelektronen nicht dem ganzen Atom als solchem, sondern nur den es zusammensetzenden Wasserstoff- und Heliumatomen zukomme. Um die Erhöhung der Valenz bei der Ausstrahlung eines β -Teilchens zu erklären, muß man annehmen, daß ein Heliumatom aus dem Atominnern an die Oberfläche tritt, und gleichzeitig ein Wasserstoffatom in tiefere Schichten versinkt. F. Krüger⁶⁷⁾ bespricht die aus dem Bohrschen Atommodell hervorgegangene Vorstellung, daß Elektronen in festen Bahnen die Moleküle umkreisen. Solche Kreiselmoleküle vollführen unter dem Einfluß der Molekularstöße keine Rotationen, sondern nur Präzisionsschwingungen, die bei der spezifischen Wärme und den ultravioletten Absorptionsbanden vieles erklären können.

M. Kossel⁶⁸⁾ schließt aus den Röntgenstrahlenspektren, daß die Elemente als eine kontinuierliche Reihe gleichartig gebauter Gebilde aufzufassen sind. Er entwickelt unter der Voraussetzung, daß die Valenzbetätigung in polaren Verbindungen völlig als Elektronenvalenz anzunehmen sei, und die Ladung der Atome deren Hauptvalenz entspreche, Bilder des molekularen Aufbaus anorganischer Komplexe. Hierbei werden die Atome als glatte Kugeln idealisiert und die elektrischen Ladungen in den Mittelpunkt verlegt.

C. Benedicks⁶⁹⁾ behandelt die Elektronentheorie des metallischen Zustandes und legt dar, daß die KontaktElektronenhypothese mehr leistet als die gaskinetische Theorie der Elektronen. Nach dieser Hypothese wird auf die Voraussetzung gaskinetischer freier Elektronen in Metallen verzichtet und angenommen, daß bei den dauernd stattfindenden Zusammenstoßen die Elektronen von Atom zu Nachbaratom übergehen. F. v. Haue⁷⁰⁾ prüft die Annahme, daß in Metallen die Energie eines Elektrons durch die gleiche Formel wie die Energie eines Planck'schen Resonators ausdrückbar sei, an der elektrischen Leitfähigkeit und Elektronenemission der Metalle. Als wichtiges Ergebnis findet sich, daß die Zahl der freien Elektronen klein ist gegen die Zahl der Atome.

A. Heydecker und O. Grubbe⁷¹⁾ wenden die Drude-sche Elektronentheorie auf die sichtbare und ultraviolette Dispersion von Ionenlösungen an und gelangen zur Annahme zweier Elektronarten für die ungefärbten Salze. Die eine Art sind die lose am Anion haftenden, in kleinerer, der Valenz entsprechender Zahl vorhandener Valenzelektronen, die andere wird durch eine größere

⁶⁴⁾ Ber. 36, 561 [1903].

⁶⁵⁾ J. russ.-phys.-chem. Ges. 47, 1626 [1915]; Chem. Zentralbl. 1916, II, 251.

⁶⁶⁾ Verh. Deutsch. Phys. Ges. 15, 240 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, I, 1007.

⁶⁷⁾ Ann. d. Phys. [4] 50, 346 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, II, 443.

⁶⁸⁾ Ann. d. Phys. [4] 49, 229 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, I, 819.

⁶⁹⁾ Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 13, 351 [1916]; Chem. Zentralbl. 1917, I, 301.

⁷⁰⁾ Ann. d. Phys. [4] 51, 189 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, II, 866.

⁷¹⁾ Ann. d. Phys. [4] 49, 653 [1916]; Chem. Zentralbl. 1916, II, 1.

Anzahl fester gebundener Elektronen am Anion und Kation gebildet. Die Schwingungszahlen der Valenzelektronen verschiedener Anionen nehmen in der Reihenfolge $SO_4^-, ClO_3^-, Cl, C_2H_5O, CNS$ ab und hängen von der Natur des Kations, falls dieses nicht sehr schwer ist, kaum ab.

[A. 72.]

Die Kali- und Stickstofffrage in den Vereinigten Staaten.

Von HENRY P. TALBOT.

Aus „The Chemical News“ 115, 69—72 und 79—81 vom 9. und 16./2. 1917.

Vorbemerkung des Übersetzers: Unter dem Titel „Chemie und Bereitschaft“ hat Henry P. Talbot vor dem Tuesday Club zu Newton im Jahre 1916 einen eingehenden Vortrag gehalten, in dem der amerikanische Chemiker natürlich außerordentlich verherrlicht wird und in dem eingangs besonders darauf aufmerksam gemacht wird, daß das amerikanische Publikum im Kriege sich allmählich der Bedeutung der Chemie und der Chemiker bewußt geworden sei. Der Vf. betont auch, daß der gegenwärtige Krieg als ein Krieg der Chemiker aufgefaßt werden müsse, und er zitiert die Äußerung des Engländer Martin, wonach die englischen Chemiker glauben, daß, wenn die Regierung vor Jahren auf sie gehört haben würde, die Deutschen schon zu Beginn des Krieges geschlagen worden wären, und daß Tausende von Menschenleben hätten gerettet werden können. Ferner fügt er auch der Ansicht von Martin zustimmend an, daß im Herbst 1914 Deutschland vor einer vernichtenden Niederlage bewahrt wurde, weil es Verständnis genug besaß, um seine Chemiker zu eifriger Tätigkeit zu ermuntern.

Talbot geht dann weiter auf die Frage der künstlichen Düngemittel ein und betont die Notwendigkeit einer intensiven Landwirtschaft für Amerika, wozu die löslichen Verbindungen des Stickstoffs, des Phosphors und des Kalis unbedingt erforderlich seien. Bezuglich des Phosphors ist ja Amerika in einer besonders günstigen Lage, und eine Phosphatfrage gibt es dort natürlich nicht. Anders liegen die Verhältnisse auf dem Gebiete der Kalisalze und der Stickstoffverbindungen.

Die Lage auf dem Kalimarkte.

Die Kalifrage erscheint für Amerika von außerordentlich großer Bedeutung. Unter normalen Verhältnissen verbrauchen die Vereinigten Staaten für etwa 12 Millionen Dollars Kalisalze im Jahre. Das ist zwar wenig im Verhältnis zu anderen Waren, aber die Bedeutung der Salze ist trotzdem sehr groß. Der Anbau von Zuckerrüben, Tabak und Gemüse erfordert in Amerika große Mengen an Kalisalzen, und fast sämtliche Pflanzen bedürfen überhaupt einer Kaliszufuhr. In der Glasindustrie, in der Seifen- und der Zündholzindustrie finden Kalisalze in kleineren Mengen Verwendung, und auch bei der Herstellung gewisser Sprengstoffe braucht man Kaliumverbindungen, obwohl man über den Umfang des Bedarfes nicht genau Bescheid weiß.

Abgesehen von den beschränkten Lagern an Kalisalpeter in Indien und Persien erfolgt die Versorgung der Welt mit Kalisalzen durch die Städtler Lager in Deutschland und die weniger bekannten aber wichtigen Lagerstätten im Elsaß. In den Jahren 1909—1910 entstand ein Streit zwischen den amerikanischen Kalisalzimporteuren, dem deutschen Kalisyndikat, einem Verkaufskartell, das unter der Aufsicht des Reiches steht, und einigen unabhängigen Produzenten. Dieser Streit führte schließlich auch zu diplomatischen Verhandlungen zwischen den Regierungen. Hierdurch wurde in Amerika die allgemeine Aufmerksamkeit auf die Frage gelenkt, daß es sehr wünschenswert sei, die eigenen Kalisalzquellen der Vereinigten Staaten zur Entwicklung zu bringen, und die gegenwärtige Lage weist ja auf die Notwendigkeit dieser Bestrebungen ganz besonders hin. Es ist schwer, im einzelnen zu übersehen, wie viele Kalisalze sich noch in den Händen der Düngemittelfabrikanten und Händler befinden. Aber im Vergleich zu dem dringenden Bedarf kann es jedoch nur sehr wenig sein. Amerikanische Kaufleute sind bis nach Borneo gegangen, um neue Kalisalzmengen nach Möglichkeit zu erhalten. Deutschland dürfte während des Krieges wahrscheinlich seine Kaliausfuhr nicht freigeben, und selbst nach seiner Beendigung dürfte der Preis erheblich erhöht werden, da diese Salze zu den deutschen Naturschätzen gehören, auf die man nach Möglichkeit einen Teil der Kriegslasten wird abwälzen wollen. In dieser Beziehung erscheint die Frage, wem schließlich das Elsaß zufallen werde, von einem

erhöhten Interesse für die ganze Welt. Außerdem gibt es übrigens noch Lagerstätten in Galizien, Spanien und Peru, über die jedoch nur wenig bekannt ist.

Nach den Streitigkeiten im Jahre 1910 begann die amerikanische Regierung im Verein mit einigen privaten Interessenten eine eifrige Erforschung aller möglichen Kalisalzquellen in den Vereinigten Staaten. Diese Untersuchungen zeigen nach Talbot, daß unter gewissen Bedingungen die Vereinigten Staaten innerhalb ihres Gebietes weit mehr Kalisalze herstellen können, und daß demgegenüber zurzeit mehr wirtschaftliche als tatsächliche Schwierigkeiten hinderlich im Wege stehen. Mit anderen Worten, unter normalen Verhältnissen könnten diese Kalisalze hergestellt werden, wenn die Marktpreise einen Ausgleich für die notwendigen Kosten gestatten, denn die Gewinnung dieser Salze aus den in den Vereinigten Staaten zur Verfügung stehenden Rohstoffen ist keineswegs so leicht wie in Europa, wo die Kalisalze durch einfache Lösung und Krystallisation erhalten werden¹⁾.

Der Vortragende schildert dann die amerikanischen Kalivorkommen. Vom Feldspat wird angegeben, daß seine Verarbeitung auf reine Kalisalze wegen der technischen und wirtschaftlichen Schwierigkeiten keine großen Aussichten in der Friedenszeit bieten könnte. [Das stimmt vollkommen mit den Experimentalarbeiten von Neumann und Dräisch (Angew. Chem. 29, I, 316 und 326 [1916]) überein, die von diesem Verf. auch nicht für die Zukunft größere Kalimengen erwarten.] Von den Salzseen in Westen, dem Alunit von Utah und den Riesenkelps erwartet aber auch Talbot nicht allzu viel, wenn er auch getrockneten Kelp und Kelperde als brauchbare Düngemittel bezeichnet. Er schließt dann weiter wie folgt:

Aus diesen Ausführungen ergibt sich, daß die Kalisalze bei allen Bereitschaftsplänen vom Standpunkt der Landwirtschaft und der Munitionsbeschaffung sorgfältig im Auge behalten werden müssen. Wegen der lang anerkannten landwirtschaftlichen Bedeutung der Kalisalze hat die Bundesregierung auch bereits durch das Bureau of Chemistry und Bureau of Mines der Erforschung der nationalen Hilfsquellen in Amerika viel Mühe und Arbeit gewidmet. Dr. Cameron, eine amerikanische Autorität auf dem Gebiete der Düngemittel, äußerte sich über diese Tätigkeit wie folgt:

„Obwohl es keinem Zweifel unterliegt, daß die Bemühungen der Regierungen hier Hilfe leisten können, entstehen ernsthafte Zweifel darüber, wie man diese Bemühungen weiter fortsetzen sollte. Die Zeit scheint nun gekommen zu sein, wo auch die wirtschaftlichen Interessenten sich über ihre künftigen Aufgaben und über die Kosten, die weitere Versuche notwendig erfordern, klar werden sollten. Das ist bisher noch nicht so vollkommen und schnell erfolgt, aber es läßt sich immer mehr erkennen, daß früher oder später Kalisalze aus amerikanischen Quellen auf den Markt kommen müssen. Eine frühzeitige Beendigung des europäischen Krieges könnte diese Entwicklung zwar verzögern, sie könnte jedoch die Erschließung der amerikanischen Kaliquellen nicht aufhalten.“

Während die Ansichten von Dr. Cameron den Standpunkt der Industrie wiedergeben, liegt es auf der Hand, daß die Bundesregierung eine solche Entwicklung notwendigerweise wird fördern müssen, um aus den gegenwärtigen mißlichen Verhältnissen herauszukommen.

Es sollten daher weitere Forschungen angestellt werden, um zu erkennen, inwieweit Ersatzmittel bei dem gegenwärtigen Notstande zur Anwendung kommen könnten. Man hat bereits gefunden, daß sich bis zu einem gewissen Grade die Landpflanzen Natrium an Stelle von Kalium assimilieren können, und die Glasindustriellen haben unter dem Zwange der Notwendigkeit entdeckt, daß Gläser auch aus Soda hergestellt werden können, die ähnliche Eigenschaften besitzen wie jene Glasarten, zu deren Herstellung die kostspieligeren Kalisalze für notwendig gehalten wurden. Diese Entdeckungen auf zwei ganz verschiedenen Gebieten zeigen, wie die Verhältnisse in der angewandten Chemie im allgemeinen liegen.“

Die Versorgung Amerikas mit Stickstoff.

Der dritte Bestandteil der Düngemittel ist der Stickstoff, und die Stickstofffrage gehört wegen ihrer Bedeutung für die Ernährung und die Verteidigung zu den Fragen der „Bereitschaft“, ja sie bildet wohl die wichtigste von allen diesen Fragen, die Annahme eines militärischen Ausbildungssystems für die Mannschaften nicht

¹⁾ Das ist aber eben der springende Punkt, an dem bisher auch Amerika gescheitert ist. H. G.

ausgeschlossen. Not und Hilflosigkeit, ja sogar Demütigung können als die Folgeerscheinungen entstehen, wenn man heutzutage diese Fragen ohne Interesse behandelt.

Die Landwirtschaft braucht besonders lösliche Stickstoffverbindungen, darunter in erster Linie die Verbindungen der Salpetersäure und die Wasserstoffverbindung Ammoniak und ihre Abkömmlinge, wie besonders das schwefelsaure Ammoniak. Die natürlich vorkommenden Nitrate des Natriums und Kaliums sind jetzt so wertvoll als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Salpetersäure oder von anderen Kaliumverbindungen, daß das schwefelsaure Ammoniak vielleicht in der Zukunft, soweit natürliche Stickstoffvorräte in Frage kommen, die wichtigste Stickstoffverbindung sein dürfte.

Ammoniak selbst entsteht als Nebenprodukt bei der Gewinnung von Koks und Steinkohlengas. Die jährliche Weltproduktion an schwefelsaurem Ammoniak betrug etwa $1\frac{1}{4}$ Mill. t im Jahre, was aber weit weniger ist als der jetzige Bedarf, der noch dazu dauernd zunehmen wird. Zweifellos hat in Amerika eine außerordentlich bedenkliche Verschwendungen an Ammoniak bei der Koksgewinnung in den sogenannten Bienenkorböfen stattgefunden, wobei alle flüchtigen Produkte in die Luft verloren gehen. Aber es liegt auf der Hand, daß, selbst wenn diese Verhältnisse abgestellt sind, in der Zukunft keineswegs ausreichende Mengen für die landwirtschaftlichen Bedürfnisse vorhanden sein werden.

Wie kann nun den Stickstoff der Atmosphäre dazu benutzen, um Stickstoffverbindungen zur Hebung der Landwirtschaft zu gewinnen?

Die Bakteriologie hat einen Weg eröffnet, wonach die Natur dieser Aufgabe mit Hilfe gewisser Bakterien genügt, die sich als Knöllchen in den Wurzeln von Leguminosen ansiedeln und in der Lage sind, freien Stickstoff aus der Luft zu assimilieren. Diese Pflanzen können gleichsam als Miniaturdüngefabriken an Ort und Stelle benutzt werden, denn wenn die Pflanzen später untergepflügt werden, so gehen sie in Verwelzung und zerfallen unter der Einwirkung von Bakterien. Hierbei entstehen dann wasserlösliche Stickstoffverbindungen, die von der nächsten Ernte aufgenommen werden. Das gibt zweifellos eine gewisse Hilfe, aber es reicht nicht aus und erfordert zudem zuviel Zeit.

Der Chemiker hat jedoch mindestens zwei wirtschaftlich durchführbare Verfahren entdeckt, die weit schneller ausführbar sind. Hierzu gehört die Herstellung von Cyanamid oder Kalkstickstoff. Dieses Verf. beruht auf der Entwicklung des elektrischen Ofens. Es ist bemerkenswert, daß in den Vereinigten Staaten keine einzige Kalkstickstofffabrik vorhanden ist, obwohl es so viele Wasserkräfte gibt. Das zweite chemische Verf. zur Bindung des Stickstoffs beruht auf der unmittelbaren Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff unter Bildung von Ammoniak. Dieses Verf. ist in Deutschland durch Professor Haber und die Chemiker und Ingenieure der Badischen Anilin- und Soda-fabrik zur Entwicklung gebracht worden. Auch hier wird der Stickstoff aus der Luft gewonnen, während der Wasserstoff wahrscheinlich durch elektrolytische Wasserzersetzung erhalten wird. Beide Gase vereinigen sich nicht sehr leicht, aber unter der Anwendung eines großen Druckes von mehr als 200 Atmosphären kann die Vereinigung bei 500° und bei Gegenwart eines Katalysators herbeigeführt werden. Man nimmt an, daß als Katalysator in diesem Fall das Uran zur Anwendung gelangt.

Daß dieses Verf. wirtschaftlich erfolgreich ist, unterliegt keinem Zweifel, und zum Teil verdankt es Deutschland diesem Verf., daß seine Munitionsversorgung nicht schon lange hat aussetzen müssen, denn das Ammoniak kann nach einem weiteren Verf. bei Gegenwart von Luft und gleichzeitiger Verwendung verschiedener Katalysatoren in Salpetersäure übergeführt werden. Ohne Salpetersäure könnte aber kein einziger Sprengstoff, der heute für friedliche oder kriegerische Zwecke benutzt wird, hergestellt werden.

Die Weltversorgung mit Salpetersäure geschah bis in die jüngste Zeit auf der Grundlage der chilenischen Salpetervorkommen. Außerdem Chilesalpeter findet sich noch etwas Kalisalpeter in Indien. Salpetersaure Salze können sich aber nur in einem fast regenlosen Lande finden, da sie in Wasser löslich sind.

Chile fördert jährlich etwa $2\frac{1}{2}$ Mill. t Salpeter. Hiervon nehmen die Vereinigten Staaten $1\frac{1}{5}$ – $1\frac{1}{4}$ der Gesamtmenge auf. Man nimmt an, daß etwa 50% des eingeführten Salpeters in Amerika in der Sprengstoffindustrie Verwendung finden, 25% zur Herstellung von Salpetersäure für andere Zwecke dienen, und 25% als Düngemittel benutzt werden, wozu sich ja der Salpeter besonders gut eignet.

(Schluß folgt.)

Am 20. August 1917 starb zu Starnberg bei München im Alter von 82 Jahren das Ehrenmitglied unseres Vereines, Seine Exzellenz Professor Dr. phil., Dr. med. h. c., Dr.-Ing. h. c.

ADOLF v. BAEYER

Wirklicher Geheimer Rat
Inhaber der Liebig-Denkünze.

Siebenzig Jahre seines Lebens hat Adolf von Baeyer der Chemie gewidmet. Nicht „mit Hebeln und mit Schrauben“ suchte er der Natur ihre Geheimnisse abzuzwingen, sondern indem er seine Gedanken der Natur anpaßte und ihrem Walten andächtig nachging, wie es schon die alten Empiriker getan haben. So hat er seine Arbeitsweise selbst geschildert.

Beispiellos waren die Erfolge, die Baeyer als Bahnbrecher auf dem Gebiet der organischen Chemie errang, vorbildlich die zähe Beharrlichkeit, mit der er ein Problem immer von neuem anpackte, um es der restlosen Lösung entgegenzuführen, unvergleichlich der Forschungsdrang, mit dem er bis in die letzten Jahre seines Lebens unermüdlich neue Gebiete beschritt, indem er gleich dem greisen Faust in segenbringender Arbeit die Erfüllung des wahren Menschentums erkannte.

Die deutsche chemische Technik verliert mit Adolf Baeyer den Mann, dessen Lebensarbeit in erster Linie dazu beigetragen hat, ihr die weltbeherrschende Stellung zu schaffen, um die uns die Feinde ringsum beneiden.

Unserem Vereine war Adolf Baeyer ein treuer Freund und Berater; sein Andenken bleibt bei uns treu bewahrt; dafür wird die Adolf-Baeyer-Denkünze ein immerwährendes Zeichen sein.

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER
e. V.