

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, S. 205—208

Aufsatzteil

28. August 1917

Eine neue Trennungsmethode der flüssigen und festen Fettsäuren.

Mitteilung aus dem chemischen Institute von Dr. C. Niegemann, Köln a. Rhein.

(Eingeg. 25./6. 1917.)

Auf meinen Hinweis, daß das Referat *Fahrions* in Nr. 37 der Zeitschrift für angewandte Chemie 1917 bezüglich des Ersatzes der Methode *Varrentrapp* durch eine fraktionierte Krystallisation nach *Normann-Hugel* der Sachlage nicht entspräche, antwortete der Herr Referent: „*Niegemann* ist im Irrtum.“ Er begründet dieses Verdikt: 1. mit einem nur unvollständigen Zitat aus der Abhandlung *Normann und Hugel*s in der Chem. Umschau 1916, 23, 132; 2. durch Heranziehung einer Stelle aus dem altehrwürdigen Werke *Mulders* vom Jahre 1867.

Ich bin der Überzeugung, daß sich bei einigem guten Willen sogar in der alchemistischen Literatur eine mehr oder weniger passende Notiz finden lassen würde.

Nach *Fahrions* Referat soll die *Normann-Hugelsche* Trennung durch fraktionierte Krystallisation geeignet sein, die Bleisalzmethoden und speziell die von *Varrentrapp* zu ersetzen. Sämtliche Bleisalzmethoden und also auch die *Varrentrappsche* sind unter dem Gesichtspunkte ausgearbeitet worden, eine quantitative Trennung der flüssigen von den festen Fettsäuren zu ermöglichen. Wenn auch sämtliche Mängel zeigen, so werden sie trotzdem heute noch zu diesem Zwecke benutzt, weil wir keine besseren haben, und auch *Fahrion* hat sie benutzt für seine grundlegenden Arbeiten über die Zusammensetzung des Leinöles.

Die *Normann-Hugelsche* Methode will aber gar keine quantitative Trennungsmethode sein, sondern ein Versuch zur präparativen Reindarstellung fester Fettsäuren. Aus dem Zusammenhang der von *Fahrion* nur unvollständig gebrachten Ausführung *Normann-Hugels* (Chem. Umschau 23, 132 [1916]) geht dies klar hervor. Es heißt dort:

„Die Trennung der festen von den flüssigen Fettsäuren nach der Bleisalzmethode, welche bei der Anwendung größerer Fettmengen unbequem ist, kann man umgehen, wie folgt: Es werden etwa 50—100 g Fett verseift, der Alkohol verjagt, die Seife in heißem Wasser gelöst und mit Salz- oder Schwefelsäure zerlegt. Die Fettsäuren werden mineralisäurefrei gewaschen und dann der Reihe nach aus etwa 500, 200 und 100 ccm 90% igem Alkohol umkrystallisiert. Die Alkoholmengen richten sich nach der Menge des angewandten Fettes und seiner Härte. Man erhält auf diese Weise genügend Fettsäuren, um die Säurezahl bestimmen zu können.“

Die Ausbeute beträgt demnach im Maximum etwa 5 g, und das soll dann ein Ersatz der quantitativen Trennungsmethode nach *Varrentrapp* sein.

Noch eigentümlicher verhält es sich mit dem Hinweis *Fahrions* auf *Mulder*, der nach der Alkoholmethode bereits 1867 die festen Fettsäuren des Leinöles isoliert haben soll.

In dieses Chemikers Werk, das bei Springer, Berlin 1867, erschienen ist und „die Chemie der austrocknenden Öle“ behandelt, heißt es auf Seite 43:

„Menge Palmitinsäure und Myristinsäure im Leinöl.“ „Bis jetzt ist noch keine sichere Methode bekannt, nach welcher man eine vollständige und genaue Scheidung der fetten Säuren vornehmen könnte, woraus jede Menge bekannt würde. Hat man über viel des Gemenges zu verfügen, so ist es möglich, jede der fetten Säuren rein zu erhalten, aber nur mit Aufopferung eines Teiles des Ganzen.“

Mulder wandte zuerst das *Varrentrappsche* Verf. an und erhielt 6,3%. Auf Grund seiner Versuche kam er zu der in folgenden Worten niedergelegten Beurteilung der Trennungsmethode *Varrentrapp* (Seite 44):

„An eine Trennung des palmitinsäuren und myristinsäuren Bleis von der in Äther aufgelösten Leinölsäure ist durch Quantitäts-

bestimmung nicht zu denken. Ich mache um so mehr hier auf die Auflöslichkeit der Salze in Äther aufmerksam, weil die ätherische Solution keine reine Auflösung von leinölsaurem Blei ist. Sie enthält auch palmitinsäures und myristinsäures Blei, wenn man Leinöl verseift hat, und wieder andere Salze, wenn man Mohnöl oder Nußöl verseift hat.“

Nun versuchte *Mulder*, die Trennung durch Alkohol zu erreichen, und führt diesbezüglich auf Seite 44 seines Werkes aus:

„6,3% feste fette Säuren aus Leinöl ist viel zu wenig, weshalb Leinöl mit Kali verseift, und die Seife mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt wurde, die festen Säuren mit Wasser gewaschen, in wenig Alkohol aufgelöst und im Winter einer Kälte von Eis und Kochsalz viele Stunden ausgesetzt. Der krystallinische Absatz wurde in der Kälte abfiltriert und das Durchgelaufene nochmals in Eis und Kochsalz viele Stunden hingesezt. Bei dieser zweiten Abkühlung waren nur Spuren von Krystallen zu sehen.“

Die Krystalle wurden zusammen in ein wenig warmem Alkohol aufgelöst und nach der Abkühlung so viel Wasser zugesetzt, daß eine geringe Trübung entstand. Diese Solution wurde nun wieder durch Eis und Wasser viele Stunden abgekühlt und die Krystalle gesammelt.

100 Teile Leinöl gaben jetzt 9,4 Teile Palmitinsäure und Myristinsäure, also mehr als bei der ersten Methode. Wardie Menge wieder etwas zu groß, weil die Fette nicht weiß waren, so war auf der anderen Seite Verlust, weil das vollkommene Umkrystallisieren auch auf diese Weise unmöglich ist.“

Mulder ging daher auch zu einer anderen Bestimmungsmethode über, welche auf der Unlöslichkeit der Magnesiumsalze der festen Fettsäuren in Alkohol beruhte, und erhielt so Zahlen, die er als richtig in seine Berechnung der Zusammensetzung des Leinöles einsetzte.

Die *Mulderschen* Werte für die einzelnen Methoden waren:

| Methode 1 | Methode 2 | Methode 3 |
|-----------|-----------|-----------|
| 6,3% | 9,4% | 10,3%. |

Demgegenüber hat *Fahrion* den Gehalt des Leinöles an Palmitin- und Myristinsäure zu 8% ermittelt.

Wie aber dachte *Fahrion* 1903 (Angew. Chem. 16, 1193 ff.) über die auf Trennung durch Alkohol beruhenden Methoden? Auf Seite 1194 führt er aus:

„Die festen Fettsäuren des Leinöls hat *Sacc* als Margarinsäure, *Schüler* als Palmitinsäure angesprochen. *Mulder* gelang es, siedurch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol zu zerlegen in Palmitinsäure $C_{28}H_{56}O_2$ (Schmelzpunkt 62°), und Myristinsäure $C_{24}H_{48}O_2$ (Schmelzpunkt 52°). Von beiden fand er annähernd gleiche Mengen. Ihre Reinigung machte große Schwierigkeiten, weil rote harzartige Oxydationsprodukte der Leinölsäure ihnen hartnäckig anhafteten, oder, wie *Mulder* sich drastisch ausdrückte, ihnen „wie ein wahres Gespenst“ folgten.“ Ferner auf Seite 1196:

„Zwei Hilfsmittel der modernen Fettanalyse sind es, welche *Mulder* fehlten und deren Kenntnis ihn vor manchen Irrtümern bewahrt hätte, in erster Linie die *Hüblsche* Jodadditionsmethode zum Nachweis ungesättigter Fettsäuren, in zweiter die Verwendung des Petroläthers als Lösungsmittel. Der letztere hat vor Alkohol und Äther den Vorzug, daß er zwar die unveränderten Fettsäuren löst, nicht aber Autoxydationsprodukte der ungesättigten Fettsäuren, dieselben, welche *Mulder* so sehr genien, und welche er durch Umkrystallisieren zu entfernen trachtete.“

Zur Trennung der festen von den flüssigen Fettsäuren benutzte nun aber *Fahrion* selbst nicht die heute von ihm gepriesene Alkoholmethode, wie er auf Seite 1197 schreibt, sondern die Methode *Varrentrapp* in der Abänderung von *de Negri* und *Fabris*, und kommt zu folgendem Schluß, der hier wörtlich wiedergegeben sei (Seite 1199):

„Wenn ich meine sämtlichen Resultate denjenigen von *Mulder* gegenüberstelle, so glaube ich, mit einiger Sicherheit behaupten zu

können, daß bei der Methode Varrentrapp in der oben geschilderten Ausführungsweise annähernd richtige Resultate erhalten werden, indem die Fehlerquellen sich größtenteils kompensieren, daß somit mein Versuchsleinol rund 8% gesättigte Fettsäuren enthält.“

Also 1903 erkannte Fahrion die Unzuverlässigkeit der Alkoholmethode und benutzte selbst die Bleisalzmethode zur Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren.

Im Jahre 1911 führte er in seinem Werke: „Die Chemie der trocknenden Öle“, Seite 27 aus:

„Nun wissen wir heute, daß es nahezu unmöglich ist, aus einem Gemisch von drei oder mehr festen Fettsäuren die einzelnen Individuen völlig rein und frei von flüssigen Fettsäuren durch bloße Krystallisation abzuscheiden.“

Fahrion stützt diese seine Auffassung mit dem Hinweis auf die Veröffentlichung von Kreis und Häffner in den Berliner Berichten 36, 1123, 2766 [1903].

Tatsächlich trifft dies auch zu, denn keinem der zahlreichen Chemiker, die sich mit dieser Materie befaßt haben, und welche besondere Methoden dafür ausgearbeitet haben, ist es gelungen, feste Fettsäuren mit Jodzahlen von 0 zu erhalten. Nach den Literaturangaben lagen die niedrigsten Jodzahlen bei 7, d. h. es gelang niemals, die festen Fettsäuren frei von ungesättigten zu erhalten. Auch Fahrion ist dies nicht gelungen, er gibt die Jodzahlen seiner Palmitin-Myristinsäuremischung zu

10,6; 11,2 und 14,3 an.

Nun veröffentlichten 1912 in der Chem. Revue 29, 77 Fachini und W. Dorta eine Trennungsmethode, welche sich stützte auf die Unlöslichkeit der Kalisalze der festen Fettsäuren in Aceton. Eine Nachprüfung der Methode durch mich zeigte, daß die Fettsäuren auch nach mehrmaliger, wie dort beschriebener Behandlung immer noch Jodzahlen nach Wijs von 7 und höher gaben.

Bei meinen Arbeiten über die Verseifungszahl fiel mir in der Z. Unters. Nahr.-u. Genußm. 22, 728—729 [1908] ein von Rustings, Batavia, herrührender Vorschlag auf, zur Bestimmung der Verseifungszahl eine alkoholische Kalilauge zu verwenden, die eine gewisse Menge Seife in Lösung enthält. Rusting wollte hiermit erreichen, daß die Reaktionsdauer unbeschadet der Zuverlässigkeit der Resultate auf 3 Minuten herabgesetzt werden könnte. Der Gedanke selbst erschien mir derartig bestechend, daß mir das vollständige Totschweigen dieser Anregung in der Fachliteratur befremdlich vorkam. Ich habe stets den Standpunkt vertreten und vertrete ihn noch heute uneingeschränkt, daß die durch die Veröffentlichung im Collegium Nr. 552 in ihrer ganzen Ungeheuerlichkeit erwiesene Unzuverlässigkeit der angewandten Bestimmungsmethoden der Verseifungszahl auf die Schwerlöslichkeit der Untersuchungsobjekte in Alkohol zurückzuführen ist. Auch Ubbelohde gibt dieser Auffassung in seinem Werke: „Chemie, Analyse, Gewinnung der Öle, Fette und Wachse“ 1908, I, 209, Ausdruck, indem er schreibt:

„Bei der Bestimmung der Verseifungszahl ist es wesentlich, daß sich die Probe in der Lauge beim Kochen vollständig auflöst. Liegen daher Mischungen von Fett mit in Alkohol schwerlöslichen, unverseifbaren Stoffen, wie Mineralöl, Paraffin usw. zur Untersuchung vor, so ist das Verf. etwas abzuändern. Man löst dann 2—5 g der Probe (je nach dem Gehalt an Unverseifbarem) in 25 ccm thiophenfreiem Benzol auf und kocht eine halbe Stunde mit $\frac{1}{1}$ Normallauge.“

Das erhöhte Löslichkeitsvermögen der unverseifbaren Fette in Seifenlösung ist bekannt, und so erschien ein Versuch dringend geboten. Rusting benutzte für seine Lösung Olivenöl, also ein Öl, welches je nach Herkunft in seinem Gehalt an festen Fettsäuren sehr schwankt, und von dem die californischen Öle nach Benedikt-Ulzer 5, 803 [1908], nur 0,02% der fraglichen Säure haben. Mir stand ein derartiges Öl nicht zur Verfügung, und da ich glaubte, nur helle Öle verwenden zu sollen, so versuchte ich es zuerst mit Speiseölen. Da aber alle zugänglichen Speiseöle erhebliche Mengen fester Fettsäuren enthalten, so trübte sich meine alkoholische Seifenlösung unter Ausscheidung beträchtlicher Mengen von fettsaurem Kalisalz. Nach vielen Versuchen gelang es mir endlich, eine alkoholische Seifenlauge herzustellen, welche keine Ausscheidungen mehr zeigte. Sogar die diesjährige große Kälteperiode hat sie unverändert in einem ungeheizten Raume überstanden. Ich verfuhr bei Herstellung der Lauge wie folgt: Das für die Lösung bestimmte Öl, gleichgültig welcher Herkunft, wurde zunächst auf seine Reinheit unter-

sucht, und da ich dabei auch die Verseifungszahl bestimmt hatte, löste ich die errechnete Menge des Öles in alkoholischer Normalkalilauge unter Kochen am Rückflußkühler auf, so daß die Lauge nur mehr einer Halbnormallauge entsprach. Zur vollständigen Abscheidung der festen fettsauren Kalisalze ließ ich die Lösung bei 13° ungefähr einen halben Tag stehen und goß die über den Krystallen stehende klare Flüssigkeit ab. Der Rückstand wurde abgenutscht. Nochmals mit wenig seifenfreier, $\frac{1}{2}$ -normal alkoholischer Kalilauge aufgerührt und wiederum vollständig abgenutscht. Die Lauge enthielt, je nach den angewandten Ölen, rund 32 und 23% flüssiger fettsaurer Kalisalze.

Wie schon gesagt, wurden keine Ausscheidungen mehr beobachtet, und außerdem erwies sich die Lauge von fast unbegrenzter Haltbarkeit, so zwar daß man mit gutem Gewissen auf die Ausführung des blinden Versuches verzichten konnte.

Eine Lösung, welche am 8./5. 1916 23,7 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Schwefelsäure auf 25 ccm der Lauge brauchte, zeigte am 16./11. desselben Jahres, also nach vollen sechs Monaten, noch immer denselben Wert.

Eine Lösung vom 31./1. 1917 mit einem Titer von 20,3 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Schwefelsäure auf 25 ccm der Lauge hatte auch jetzt, also nach fünf Monaten, nicht abgenommen.

Den Rückstand von der Lauge spülte ich mit $\frac{1}{2}$ -n. alkoholischer Kalilauge in ein Becherglas und wusch ihn durch Dekantieren mit ebenderselben Lösung mehrere Male und nutschte ab. Die Fettsäuren wurden daraus in der bekannten Weise gewonnen. Diese festen Fettsäuren hatten, nach Wijs bestimmt, keine Jodzahl.

Jetzt begann ich die Versuche bei den verschiedensten Ölen im Kleinen, indem ich von 5 g Material ausging. Zunächst wurde die Verseifungszahl bestimmt und dann das Öl mit der berechneten Menge Normalkalilauge $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen durch fließendes Wasser hatten sich die Kalisalze der festen Fettsäuren in schönen Krystallen ausgeschieden. Ich ließ nun eine weitere halbe Stunde bei 13° stehen, filtrierte und dekantierte mehrmals mit $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge. Die Fettsäure erhielt ich daraus in der allgemein üblichen Weise, nur möchte ich noch betonen, daß ich beim Leinol wenigstens alle Operationen soweit angängig im Kohlensäurestrom ausführte.

Mohnöl lieferte dabei feste Fettsäuren von

| | | |
|----|-------------------------------------|----------------|
| a) | Schmelzpunkt | 51° |
| | Tropfpunkt n. Ubbelohde | 53° |
| | Brechungsindex n_D^{20} | 1,436 40 |
| | Jodzahl nach Wijs | keine |
| b) | Säurezahl | 212,7 |
| | Schmelzpunkt | nicht bestimmt |
| | Tropfpunkt n. Ubbelohde | nicht bestimmt |
| | Brechungsindex n_D^{20} | 1 436 40 |
| | Jodzahl n. Wijs | keine |
| | Säurezahl | 210,7 |

Sesamol gab feste Fettsäuren von

| | |
|-------------------------------------|----------|
| Schmelzpunkt | 59,5° |
| Brechungsindex n_D^{20} | 1,436 90 |
| Jodzahl nach Wijs | keine |

Erdnußöl ließ feste Fettsäuren zurück von

| | |
|-------------------------------------|----------|
| Schmelzpunkt | 70° |
| Tropfpunkt n. Ubbelohde | 70,5° |
| Brechungsindex n_D^{20} | 1,432 88 |
| Jodzahl nach Wijs | 0,34 |

Leinol ergab feste Fettsäuren von

| | |
|-------------------------------------|----------|
| Brechungsindex n_D^{20} | 1,436 70 |
| Jodzahl | keine |
| Säurezahl | 224,5. |

Bei meinen Zahlen fallen auf die hohen Brechungsindices, welche mit Ausnahme des für die festen Fettsäuren des Erdnußöls nicht mit den für die Mischung der in den anderen Ölen angenommenen Fettsäuren in Einklang zu bringen sind.

Auf Grund der Säurezahlen und der Angaben der Literatur über die Zusammensetzung der festen Fettsäuren errechnen sich:

1. Mohnöl: 36% Stearinsäure und 64% Palmitinsäure. Für diese Mischung errechnet sich die Säurezahl zu 211,3, gefunden wurde 211,7.

Da der Brechungsindex nach Lewkowitsch beträgt für
Palmitinsäure n_D^{20} 1,426 93
Stearinsäure n_D^{20} 1,430 03
so erscheint mir eine weitere Prüfung sehr nötig.

2. Leinöl: 80% Palmitinsäure, 20% Myristinsäure. Für diese Mischung errechnet sich die Säurezahl zu 224,3, gefunden wurde 224,5.

Der Brechungsindex nach *Lewkowitsch* beträgt aber für
Palmitinsäure n_D^{20} 1,426 93
Myristinsäure n_D^{20} 1,430 75

also auch hier dürften die errechneten Werte kaum mit den von mir gefundenen in Übereinstimmung zu bringen sein.

Da ich infolge des Krieges nicht in der Lage bin, die Angelegenheit, so interessant und wichtig sie ist, weiter zu verfolgen, so gebe ich die Methode, die zweifellos eine quantitative Trennung der festen von den flüssigen Fettsäuren möglich macht, hier bekannt und möchte die Herren Kollegen bitten, sie soweit möglich nachprüfen zu wollen und ihre Erfahrungen zum allgemeinen Nutzen zu veröffentlichen.

Dr. C. Niegemann. [A. 71.]

Erwiderung.

Mit dem zweiten Teil des vorstehenden Aufsatzes habe ich mich nicht zu befassen. Der erste bedeutet ein Rückzugsgefecht und gleichzeitig eine Verdunkelung des Sachverhaltes.

Normann und *Hugel* weisen gehärtete Fette in der Art nach, daß sie die feste Fettsäure mit dem höchsten Schmelzpunkt zu isolieren suchen. Zu diesem Zweck müssen sie natürlich auch die flüssigen Fettsäuren beseitigen. Die bekannteste Methode zur Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren ist die *Bleisalz-*methode von *Varrentrapp*. Diese wenden aber *N.* und *H.* nicht an, vielmehr gehen sie direkt mit Alkohol an das Fettsäuregemisch heran. Sie schreiben aber ausdrücklich, daß sie durch die Alkoholmethode die Schwierigkeiten der Bleisalzmethode „umgehen“. Ich war daher zweifellos berechtigt, in meinem Referat zu schreiben: „Anstatt die festen und flüssigen Fettsäuren gehärteter Öle nach *Varrentrapp* zu trennen, kann man nach *N.* und *H.* auch in der Weise verfahren usw.“ Von qualitativ oder quantitativ war in dem Referat gar nicht die Rede, und daß beiden Methoden Mängel anhaften, habe ich niemals auch nur mit einem Worte bestritten.

Im Widerspruch mit diesem klaren Sachverhalt behauptet nun Herr Dr. *Niegemann*, nach meinem Referat solle die Alkoholmethode die Bleisalzmethode „ersetzen können“. Diese Behauptung ist in ihrer Allgemeinheit durchaus falsch. Ein Werturteil wurde in dem Referat überhaupt nicht abgegeben, weder über die eine, noch über die andere Methode. Ich habe lediglich als unteiliger Berichterstatter gemeldet, daß *N.* und *H.* in einem bestimmten Falle die Alkoholmethode vorziehen.

Auch die weitere Behauptung des Herrn Dr. *Niegemann*, die Bleisalzmethode diene ausschließlich zu quantitativen Zwecken, ist nicht richtig, man braucht nur an die bekannte Methode *Renard* zum qualitativen Nachweis des Erdnußöls zu erinnern. Dabei wird, ganz ähnlich wie bei *Normann* und *Hugel*, die hochschmelzende *Arachinsäure* isoliert, und vorher werden die flüssigen Fettsäuren nach der Bleisalzmethode beseitigt. Umgekehrt hat z. B. *Mulder* die Alkoholmethode zur quantitativen Bestimmung der festen Fettsäuren benutzt; daß er dabei zu niedrige Resultate erhielt, habe ich wiederum mit keinem Worte bestritten. Die Überzeugung des Herrn Dr. *Niegemann*, daß sogar schon die Alchemisten sich mit der vorliegenden Frage befaßt haben, vermag ich allerdings nicht zu teilen, sientmal *Chevreul* erst im neunzehnten Jahrhundert gelebt hat.

In dritter Linie sucht Herr Dr. *Niegemann* durch lange Ausführungen mit noch längeren Zitaten den Eindruck zu erwecken, als ob ich die Alkoholmethode früher bemängelt und nunmehr „gepriesen“ hätte. Aber ich habe auch in meiner ersten Erwiderung mit keinem Worte behauptet, daß diese Methode eine scharfe, quantitative Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren gestatte. Und wenn ich schrieb, daß sie für die gehärteten Fette besonders geeignet sei, so hatte ich dabei naturgemäß das Verf. von *N.* und *H.* im Auge, um welches sich ja der ganze, vom Zaun gebrochene und durchaus überflüssige Streit dreht.

Die Art und Weise, wie Herr Dr. *Niegemann* zu polemisieren liebt, dürfte vorstehend zur Genüge beleuchtet sein. Ich habe denn auch bereits, anlässlich einer ähnlich gearteten Polemik in der *Farben-Zeitung*, erklärt, daß ich auf etwaige zukünftige Angriffe dieses Herrn nicht mehr antworten werde.

Dr. W. Fahrion.

(Wir schließen hiermit die Diskussion über diesen Gegenstand. Die Redaktion.)

Die Kali- und Stickstofffrage in den Vereinigten Staaten.

(Schluß von S. 204).

Von HENRY P. TALBOT.

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

Sir William Crookes hat in seiner Ansprache als Präsident der British Association for the Advancement of Science im Jahre 1898 mit großem Ernst auf die dringende Notwendigkeit hingewiesen, man solle Verf. ausarbeiten, die Salpetersäure aus anderen Verbindungen zu gewinnen gestatteten, da die sichtbare Versorgung mit natürlichen salpetersauren Salzen etwa um die Mitte des derzeitigen Jahrhunderts zu Ende gehen würde. Die Bedenken, die jenes vereinzelte Vorkommen hervorruft, finden in der gegenwärtigen Lage Deutschlands einen zwingenden Beweis.

Vor mehr als einem Jahrhundert wies *Cavendish* den Weg, um Salpetersäure aus dem Stickstoff der Luft auf wirtschaftliche Weise zu gewinnen. Er zeigte, daß Stickstoff und Sauerstoff sich beim Durchschlagen eines elektrischen Funkens durch ein Gasgemenge zum Teil miteinander vereinigen. Das so entstandene Stickoxyd liefert bei Gegenwart von heißem Wasser Salpetersäure. Die erzielten Ausbeuten waren jedoch sehr klein und wenig versprechend. Unter dem Druck des künftigen Mangels wurde dieser Prozeß neuerdings wiederum studiert. Man fand, daß durch Ausbreitung der elektrischen Entladung mit Hilfe von Elektromagneten die Gase einer elektrischen Flamme von mehreren Fuß breit ausgesetzt werden könnten, und daß man durch zweckmäßige und regelmäßige Entfernung der gebildeten Stickoxyde eine Verbesserung der Ausbeute erzielen konnte. Sauerstoff und Stickstoff stehen ja ohne weiteres zur Verfügung, aber die Erzeugung von elektrischer Energie zu so billigen Preisen, daß die gebildeten Stickstoffverbindungen in der Lage wären, mit den natürlichen Nitraten unter normalen Bedingungen in Wettbewerb zu treten, würde voraussichtlich die Verwendung von Wasserkraft zum Antrieb der Maschinen erfordern. Die erste Anlage, welche Salpetersäure herstellen wollte, wurde im Jahre 1902 zu *Niagara falls* auf der amerikanischen Seite von den Amerikanern *Lovejoy* und *Bradley* errichtet. Diese Pioniere haben das Verdienst, zuerst dem Appell von Crookes entsprochen zu haben. Wahrscheinlich legten sie die Grundlagen für eine Entwicklung, die es Deutschland möglich gemacht hat, einer Welt von Waffen zu widerstehen. Warum arbeitet diese Anlage jetzt aber nicht? Einfach weil die Behörden sich nicht im geringsten dafür interessiert haben, und weil das private Kapital sich plötzlich zurückzog. Im Ausland lagen die Verhältnisse jedoch ganz verschieden. In Schweden und Norwegen, die über billigere Wasserkräfte verfügen, hat man auf den Grundlagen der Versuche von *Lovejoy* und *Bradley* mit Unterstützung von kapitalkräftigen Banken die Bildung des Luftstickstoffs in Form von Salpetersäure erheblich gefördert. Der am besten bekannte Prozeß zur Gewinnung von Salpetersäure ist der von *Birkeland* und *Eyde*, der auf den gleichen theoretischen Grundlagen beruht.

Mittelbar oder unmittelbar hat der Prozeß von *Birkeland* und *Eyde* ebenso wie gewisse Veränderungen desselben in Deutschland eine bedeutsame Rolle bei der Herstellung von Salpetersäure gespielt, und er müßte auch in Amerika ernste Beachtung finden, wenn man den künftigen Ansprüchen der Friedens- oder Kriegswirtschaft entsprechen will. Andere Verfahren zur Herstellung von Ammoniak wie der Serpeprozeß, der auf der Behandlung von Aluminiumnitrid mit Wasser beruht und möglicherweise einmal eine gewisse Bedeutung erlangen wird, können hier nur kurz erwähnt werden.

Der Verf. geht dann näher auf die Bedeutung der Stickstoffverbindungen für die Herstellung der Sprengstoffe ein.

Von den Rohstoffen zur Herstellung von Sprengmitteln besitzt Amerika, von den Stickstoffverbindungen abgesehen, Baumwolle, Eisen, Brennstoffe und Metalle. Es bedarf aber ferner noch einer ausreichenden Versorgung an Glycerin, das als Nebenprodukt der Seifenindustrie erhalten wird. Die gewöhnlichen Gewinnungsmethoden müßten jedenfalls im Kriege weiter ausgebaut werden.

Unter den giftigen Gasen, die im gegenwärtigen Kriege gebraucht werden, befinden sich besonders Chlor oder Mischungen von Chlor und Brom, die auf die Atmungsorgane und die Lunge außerordentlich stark einwirken. Brom ist vielleicht noch giftiger als das Chlor. Es soll in Granaten zur Verwendung gelangen und seine furchtbare Wirkung beim Platzen der Granate ausüben. Wenn das Chlor eine brauchbare Waffe darstellt, so hat Amerika auch große Mengen davon in seinen Salzlagerstätten zur Verfügung.