

Werk

Titel: Die Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs

Untertitel: (Sammelreferat)

Autor: Hartmann, Ernst

Ort: Braunschweig

Jahr: 1906

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0021 | LOG_0228

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte

über die

Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

XXI. Jahrg.

7. Juni 1906.

Nr. 23.

Die Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs.

(Sammelreferat.)

Zur Ernährung der Pflanzen sind außer Kohlensäure und Wasser vor allen Dingen drei Stoffe von großer Wichtigkeit: Kalisalze, Phosphorsäure und Stickstoffverbindungen. Die ersten beiden Stoffe sind infolge der Verwitterung der Felsen im Boden vorhanden, hingegen stammt der Stickstoff zu einem Teile wenigstens auch aus der Atmosphäre. Er wird durch verschiedene Naturerscheinungen, z. B. durch Gewitter, in assimilierbare Verbindungen verwandelt, die durch den Regen den Pflanzen zugeführt werden. Durch den infolge der starken Vermehrung der Bevölkerung nötig gewordenen intensiven Betrieb der Landwirtschaft verarmte der Boden an Kaliverbindungen und Phosphorsäure, während der Stickstoff auf natürlichem Wege nicht schnell genug ersetzt werden konnte. Durch die bahnbrechenden Arbeiten Liebig's wurde die Landwirtschaft auf die Verwendung künstlicher Düngemittel hingewiesen. Kalisalze und Phosphate waren in Europa, speziell in Deutschland, in großer Menge vorhanden und wurden leicht für die Landwirtschaft nutzbar gemacht. Als Quelle für Stickstoffverbindungen kamen in Deutschland nur die in Gasanstalten und Kokereien als Nebenprodukte bei der trockenen Destillation der Steinkohle gewonnenen Ammonsalze in Betracht. Die Hauptmenge des Düngerstickstoffs wurde bezogen aus den Guanolagern von Peru, und als diese in ziemlich kurzer Zeit erschöpft waren, aus den mächtigen Salpeterlagern von Chile. Es hatte an sich schon große Bedenken, daß die europäische Landwirtschaft abhängig war von den Salpeterproduzenten der fernen Westküste Südamerikas, hierzu kam noch die Preissteigerung, die infolge des großen Verbrauches, sowie des Ringschlusses der Besitzer eingetreten war, und schließlich die Sorge, daß auch die Salpeterlager in absehbarer Zeit erschöpft sein würden. Berechnungen haben ergeben, daß der Salpetervorrat Chiles bei dem ständig zunehmenden Export in ungefähr 20 Jahren vollständig aufgebraucht sein wird.

Die Chemiker waren also vor die Aufgabe gestellt, eine andere Quelle für Stickstoffverbindungen zu erschließen, sei es in Form von Nitrat oder von Ammoniak. Ein unerschöpflicher Vorrat an Stickstoff

bot sich allerdings in der Atmosphäre dar, die ja 79 Vol.-Proz. des Gases enthält, aber alle Versuche, das indifferente Gas auf technisch durchführbare Weise in chemische Verbindungen überzuführen, waren bis vor wenigen Jahren vergebens. Durch eingehende Untersuchungen hatte man festgestellt, daß die Pflanzen, namentlich gewisse Leguminosen, instande sind, den Stickstoff der Atmosphäre in sich aufzunehmen und zu Verbindungen zu verarbeiten. Dies geschieht mit Hilfe des Lebensprozesses von Bakterien, die mit den Leguminosen symbiotisch in den Wurzelknöllchen derselben leben. Diese Erfahrung macht sich die Landwirtschaft zunutze, indem sie z. B. einen stickstoffarmen Acker mit Lupinen, einer Pflanzenart, die besonders viel Stickstoff assimiliert, bestellt, diese dann einfach unterpflügt und so den Boden mit Stickstoffverbindungen anreichert. Das Verfahren kann aber nur in besonderen Fällen angewandt werden und macht die Anwendung stickstoffhaltiger Düngemittel keineswegs unentbehrlich.

Cavendish beobachtete bereits im Jahre 1786, daß sich der gesamte Stickstoff eines Luftquantums verbrennen ließ, wenn man die nötige Menge Sauerstoff zuführte und das Gemisch elektrischen Funkenentladungen aussetzte. Ähnliche Beobachtungen machten gleichzeitig Priestley und später im Laufe des 19. Jahrhunderts mehrere andere Forscher, ohne daß es gelang, die Reaktion technisch zu verwerten. Da nahmen 1892 Crookes und 1897 Lord Rayleigh die Versuche wieder auf, und 1902 stellten Muthmann und Hofer die Bedingungen für eine günstige Ausbeute fest. Bald darauf gründeten Lovejoy und Bradley die Atmospheric Products Co. mit der Absicht, die gewaltigen Wasserkräfte der Niagarafälle für die Oxydation des Luftstickstoffs im großen zu verwenden¹⁾. Sie arbeiteten mit einem Gleichstrom von 10000 Volt Spannung und 1 Ampere Stromstärke, nachdem Wechselstrom ein ungünstiges Resultat gegeben hatte. Da es schwierig ist, solche Entladungen dauernd im Gange zu erhalten und in ihnen größere Mengen von Energie zum Ausgleich zu bringen, so gaben sie ihrem Apparat die Form von in einander rotierenden Trommeln, welche mit vielen Platinelektroden besetzt waren, bei deren Annäherung an einander fortwährend Funkenstrecken gebildet und wieder abgerissen wurden. Die dem

¹⁾ Haber, Zeitschr. f. Elektrochemie 1903, S. 381.

Apparat zugeführte Luft wurde vorher über Chlorcalcium getrocknet. Die Größenverhältnisse des Apparates und die Geschwindigkeit des Luftstromes sind derart, daß in der Stunde etwa 11 m³ hindurchgehen, die nachher 2½ % NO₂ enthalten. Diese Gase werden in einen mit Kalkmilch beschickten Turm geleitet, wobei sie unter Bildung eines Gemisches von Calciumnitrat und Calciumnitrit denitriert werden. Da nach den bisherigen Erfahrungen die teuren Platinelektroden nur sehr wenig angegriffen werden, so hängt die Wirtschaftlichkeit des Unternehmens nur von den Kosten der Kraft und denen der Aufarbeitung der stickoxydhaltigen Gase ab. Nach Berechnungen, die Herr Haber angestellt hat, belaufen sich die Kosten für die Erzeugung von 100 kg HNO₃ in Form obigen Nitrit-Nitratgemisches auf etwa 7 Mark, eine Summe, die bei den heutigen Preisen für Salpeter und die Rohstoffe für Salpetersäureproduktion sehr gering zu nennen ist. Aber das erhaltene Produkt kann nur schwierig Anwendung finden, denn die Nitrite sind Pflanzengifte, so daß das Gemisch zum Düngen nicht direkt verwendet werden kann. Vielleicht kann man es bei der Nitritfabrikation gebrauchen, doch ist dies, wenn es gelingt, von nur nebensächlicher Bedeutung, denn die Hauptaufgabe ist, reinen Salpeter aus dem Luftstickstoff zu erhalten, um die zu Ende gehenden Salpeterlager von Chile zu ersetzen. Außer für landwirtschaftliche Zwecke wird viel Salpeter von den Sprengstoffabriken verbraucht, die ihn in Form hochkonzentrierter Salpetersäure verlangen. Nun ist es vielleicht möglich, die stickoxydhaltige Luft zu verdünnter Salpetersäure zu verwaschen, aber die Darstellung konzentrierter Säure ist zu einem annehmbaren Preise bisher noch nicht gelungen.

Herr Haber hat die Anlagen der Atmospheric Products Co. aus eigener Anschauung kennen gelernt. Er sprach damals (1903) die Ansicht aus, daß eine fertige neue Industrie noch nicht vorlag, sondern daß es sich mehr um Versuche im großen handelte, über deren technische Aussichten noch nichts Näheres gesagt werden konnte.

Anders ist dies bei einem norwegischen Unternehmen, welches ein von dem Professor der Physik in Christiania, Christian Birkeland, gemeinschaftlich mit Herrn S. Eyde ausgearbeitetes Verfahren technisch verwertet¹⁾. Prof. Birkeland bemerkte, daß der Flammenbogen eines mäßig hoch gespannten Wechselstromes die Form einer Scheibe annimmt, wenn man ihn in einem magnetischen Felde sich bilden läßt. Die in dem magnetischen Felde wirkenden Kräfte sind gewissermaßen bestrebt, die immer neu entstehenden Flammen auszublasen. Daher kommt statt eines einzigen kurzen Flammenbogens eine Reihenfolge von nach zwei Richtungen fliehenden Flammen zustande, welche für das Auge den Eindruck einer ruhig fortbrennenden Sonne machen. Herr Birkeland bemerkte nun, daß dieser so veränderte

Flammenbogen in besonders hohem Maße die Fähigkeit besitzt, den Stickstoff der Luft zu Stickoxyd zu verbrennen, und verband sich mit Herrn Eyde, um diese Beobachtung technisch zu verwerten. In Ankerlökken bei Christiania wurde ein Versuchsbetrieb eingerichtet. Die Wechselstromflammscheibe wurde in flache, mit Kupfer gepanzerte Öfen aus feuerfestem Ton eingeschlossen, durch welche ein kräftiger Luftstrom hindurchgejagt wurde. Der Ofen war zwischen die Pole eines kräftigen, durch Gleichstrom erregten Elektromagneten eingebaut. Die hohlen, kupfernen, innen mit Wasser gekühlten Elektroden waren einander so genähert, daß Kurzschluß entstanden wäre, wenn nicht die zerblasende Wirkung des magnetischen Feldes den für den dauernden Betrieb der Flammen nötigen Widerstand hervorgebracht hätte. Nach dem Ergebnis einer großen Anzahl von Versuchen wurde die äußere Form der Öfen verbessert und namentlich ihre Dimension gewaltig vergrößert. Die jetzt in Gebrauch befindlichen Öfen werden mit einem Energieaufwand von 500 Kilowatt betrieben. Die Flammenscheiben haben einen Durchmesser von 2 m und sind die größten elektrischen Entladungen, die jemals längere Zeit im Gange erhalten worden sind. Die Spannung des Wechselstromes beträgt 5000 Volt.

Die Versuchsanlage in Ankerlökken ist jetzt nach Vasmoen bei Arendal verlegt worden, wo das Verfahren in wissenschaftlicher Beziehung genau untersucht und in technischer Beziehung möglichst vorteilhaft ausgearbeitet werden soll. Außerdem ist ein dauernder technischer Betrieb in Notodden im Hitterdal eingerichtet worden, wo die Wasserkräfte des Tinfos (20 000 PS.) ausgenutzt werden. Der Gesellschaft stehen außerdem noch der in der Nähe gelegene Svälgfos mit 30 000 PS. und der in Südnorwegen liegende Maanelf mit 300 000 PS. zur Verfügung, so daß einer eventuellen Vergrößerung der Anlagen nichts im Wege steht. Die dem Ofen entströmende Luft enthält 2% Stickoxyd, welches durch den überschüssigen Sauerstoff zu Stickstoffdioxid oxydiert wird. Den Gasen wird zunächst die ihnen innewohnende Wärme entzogen, indem sie zum Heizen von Dampfkesseln verwendet werden. Der erzeugte Dampf dient zur Konzentration der zuletzt erhaltenen Nitratlaugen; man hat sogar schon daran gedacht, den Dampf zum Treiben von Dampfturbinen zu benutzen, die dann ihrerseits zur Erzeugung elektrischer Kraft dienen können, wodurch ein Teil der verbrauchten Energie wiedergewonnen würde. Die abgekühlten Gase kommen nun in große, mit säurefesten Steinen ausgesetzte Türme, die dazu dienen, den Gasstrom so zu verlangsamen, daß das Stickoxyd Zeit hat, sich zu NO₂ zu oxydieren. Nun kommen die Gase in die Absorptionstürme. Diese, in Notodden acht an der Zahl, sind aus Granit gebaut und mit Quarz ausgesetzt. Von oben rieselt fortwährend Wasser herab, das in gleichmäßiger Weise über den Querschnitt des Turmes verteilt ist. Das NO₂ löst sich auf unter Bildung von Salpetersäure, wobei wieder Stickoxyd frei wird, das in NO₂ übergeführt werden

¹⁾ O. N. Witt, Chem. Industrie 1905, S. 701.

muß¹⁾. Die unten abfließende Salpetersäure wird durch Montjus immer wieder nach oben gepumpt, bis sie auf etwa 50 % HNO_3 angereichert ist.

Wenn die Gase die acht Türme passiert haben, so kann ihnen durch Wasser kein Stickstoffdioxid mehr entzogen werden. Die Gase treten nun in Türme, die mit Kalkmilch beschickt werden, und schließlich in eine mit Ätzkalk ausgelegte Kammer, wo die letzten Reste der Stickoxyde in Form von Calciumnitrit gewonnen werden. Dieses wird in geschlossenen Gefäßen mit der von den Absorptionstürmen kommenden Salpetersäure behandelt, die entweichenden Stickoxyde gehen in den Betrieb zurück, während die Calciumnitratlaugen eingedampft werden. Auch die gesamte übrige Produktion an verdünnter Salpetersäure wird mit Kalk neutralisiert. Das Calciumnitrat wird in geschmolzenem Zustande in eiserne Trommeln abgelassen, wo es erstarrt. Es stellt das Endprodukt der Fabrikation in Notodden dar. Die tägliche Produktion betrug Ende 1905 1500 kg wasserfreie HNO_3 in Form von Calciumnitrat. Die Gesteigungspreise sind solche, daß ein Verkauf zu gleichem Stickstoffgrundpreise, wie ihn der jeweilige Marktpreis für Chilisalpeter ergibt, einen guten Nutzen läßt.

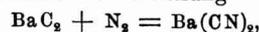
Es hat sich herausgestellt, daß das Calciumnitrat als solches direkt zum Düngen gebraucht werden kann. Da nun aber das neutrale Calciumnitrat sehr hygroskopisch ist, stellt man das basische Salz her, welches diese Eigenschaft nicht hat und pulverig ist. Im Ackerboden zerfällt dieses Salz in Calciumcarbonat und normales Nitrat. Es hat vor dem Chilisalpeter sogar gewisse Vorzüge, da es z. B. frei ist von dem den Pflanzen sehr schädlichen Perchlorat und allen sonstigen Chlorverbindungen.

Hier sehen wir also das Problem gelöst, aus dem Stickstoff der Luft durch Verbrennung Salpetersäure technisch zu gewinnen. Das Verfahren steht noch nicht auf der Höhe, aber in der Zeit, die uns noch bis zur Erschöpfung der Salpeterlager bleibt, wird es wohl so ausgearbeitet werden, daß es allmählich den Gesamtbedarf an Nitraten decken kann.

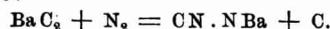
Wie steht es nun mit den Ammoniakverbindungen? Auch in bezug auf diese ist die Frage gelöst, man kann auch sie jetzt direkt aus dem Stickstoff der Luft gewinnen, ebenso die vor allem für die Goldgewinnung so wichtigen Cyanverbindungen. Es war schon lange bekannt, daß gewisse Metalle fähig sind, sich mit dem Stickstoff der Luft zu sog. Nitriden zu verbinden, die durch Erhitzen mit Wasser unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt werden. Diese Beobachtung wurde jedoch nicht technisch verwertet. Als durch die Arbeiten von Moissan die Carbide der alkalischen Erden der Technik zugänglich gemacht wurden, fand man, daß diese ebenfalls imstande sind, den Stickstoff der Atmosphäre chemisch zu binden. Besonders leicht geht dies beim Baryumcarbid vor sich.

¹⁾ Dies die Darstellung von Witt. Aus derselben ist nicht zu ersehen, wodurch in diesem Falle die Bildung von salpetriger Säure vermieden wird.

Man glaubte anfangs an die Bildung von Baryumcyanid, entsprechend der Gleichung

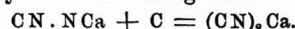


aber bald stellte sich heraus, daß nur etwa 30 % davon gebildet werden. Herr Frank untersuchte diese Reaktion gemeinschaftlich mit den Herren Caro und Rothe¹⁾ und fand, daß sich zunächst unter Abscheidung von Kohlenstoff das Baryumsalz des Cyanamids bildet:



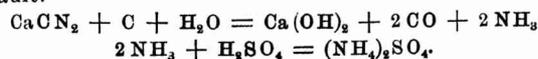
Dieses läßt sich dann leicht mit Soda umschmelzen zu Cyanbaryum, welches in Lösung mit der Soda reagiert unter Bildung von Baryumcarbonat und Cyannatrium. Das Baryumcarbonat geht in den Prozeß zurück, während das Cyannatrium durch kohlen-saures Eisen in gelbes Blutlaugensalz verwandelt wird.

Herr Frank verband sich mit der Firma Siemens und Halske und gründete die Cyanidgesellschaft m. b. H., die anfangs gemeinsam mit der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt obiges Verfahren in größerem Maße technisch ausbeutete. Der Chef-Chemiker letztgenannter Gesellschaft, Herr Pflöger, schlug vor, statt des teureren Baryumcarbids das leichter zugängliche Calciumcarbid auf sein Verhalten gegen reinen Stickstoff zu prüfen. Es stellte sich heraus, daß unter abgeänderten Bedingungen, z. B. bei anderer Temperatur, auch Calciumcarbid mit Stickstoff reagiert und Calciumcyanamid bildet. Dieses läßt sich ebenfalls in Cyancalcium und Cyannatrium verwandeln, nur wurde das Verfahren etwas abgeändert. Das Gemisch von Calciumcyanamid und Kohlenstoff wurde mit Kochsalz umgeschmolzen und dadurch in Cyancalcium übergeführt:



(Das Kochsalz dient nur als Flußmittel.) Aus dem Cyancalcium wurde nun mit Salzsäure die Blausäure frei gemacht und in Natronlauge aufgefangen. Die erhaltenen Lösungen von Cyannatrium wurden im Vakuum eingedampft und die anschließenden Kristalle durch Umschmelzen getrocknet.

Da das Calciumcyanamid beim Behandeln mit überhitztem Dampf den Stickstoff in Form von NH_3 verliert, so wurde versucht, ob diese Zersetzung vielleicht auch im Ackerboden vor sich geht. Das Ergebnis entsprach den Erwartungen, Versuche ergaben, daß das Calciumcyanamid direkt zum Düngen dienen kann. Es wird daher jetzt im großen hergestellt. Das aus Calciumcyanamid und Kohle bestehende Rohprodukt bedarf gar keiner weiteren Verarbeitung und kommt unter dem Namen „Kalkstickstoff“ in den Handel. Andererseits wird es auch mit Wasserdampf behandelt, das frei werdende Ammoniak in Schwefelsäure aufgefangen und als Ammonsulfat verkauft:



Bei der weiteren Ausarbeitung des Verfahrens fand man, daß es unnötig ist, das teure Calcium-

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1903, S. 520, 533, 536.